

THESE

PRESENTEE DEVANT

L'UNIVERSITE JEAN MONNET DE SAINT-ETIENNE

Par Mohamed Chérif SOW

POUR OBTENIR LE GRADE DE

DOCTEUR EN SCIENCES

Surfaces fonctionnalisées à base de nanoparticules métalliques pour l'optique et la photonique

Soutenue le 06 juin 2013 devant le jury composé de :

Bruno CAPOEN	Professeur, Université Lille I	Rapporteur
Elti CATTARUZZA	Professeur, Université Ca' Foscari Venise (Italie)	Rapporteur
Jean-Philippe BLONDEAU	Maître de Conférences, Université d'Orléans	Examineur
Nadège OLLIER	Maître de Conférences, Université Jean Monnet	Examineur
Francis VOCANSON	Professeur, Université Jean Monnet	Directeur de thèse
François GOUTALAND	Maître de Conférences, Université Jean Monnet	Co-directeur de thèse
Gilbert MARTINELLI	Maître de Conférences, Université Lille I	Membre invité
Jean-Philippe COLOMBIER	Maître de Conférences, Université Jean Monnet	Membre invité

Thèse préparée au sein du Laboratoire Hubert Curien (UMR CNRS 5516)

A mes parents, à ma famille...

REMERCIEMENTS

Cette thèse a été effectuée au Laboratoire Hubert Curien de l'Université Jean Monnet de Saint-Etienne, au sein du département Optique et Photonique. Je tiens tout d'abord à remercier monsieur Florent PIGEON directeur du laboratoire et monsieur Aziz BOUKENTER chef du département Optique et Photonique pour m'avoir permis d'y effectuer ma thèse.

A l'issue de la rédaction de ce manuscrit de recherche, je suis convaincu que la thèse est loin d'être un travail solitaire. Je remercie l'ensemble des travailleurs du laboratoire pour leur accueil chaleureux, pour les discussions fructueuses sur mon travail et pour la bonne ambiance.

J'exprime particulièrement ma très sincère reconnaissance à mes encadrants Francis VOCANSON et François GOUTALAND (initiateur du projet de recherche) pour l'intérêt majeur qu'ils ont toujours accordé à mon travail. Au-delà de l'aspect scientifique où leur mobilisation pour mon travail a été sans faille, j'aimerais également profiter de cette occasion pour leur dire à quel point j'ai apprécié leurs encouragements, leur disponibilité, leur soutien et leur compréhension. En effet cela m'a personnellement beaucoup aidé. Un grand merci aussi pour leur préoccupation pour mon avenir après la thèse. J'en profite pour remercier Christine (la femme de François GOUTALAND) pour sa sympathie au téléphone même lorsque j'appelais parfois le weekend ou un peu tard la nuit ; mais aussi pour le dessin technique qu'elle m'a fait pour appuyer une interprétation d'observation AFM.

Mes remerciements vont également à Nadège Ollier qui m'a été d'une aide très précieuse tout au long de ma thèse, qu'il s'agisse des campagnes de manipulations (MEB, MO, spectroscopie d'absorption UV/Vis, Raman, etc.), d'interprétations de résultats (calcul de température par exemple) ou de la rédaction de ce manuscrit. Faisant partie des membres du jury de ma soutenance, ces critiques et suggestions avant et pendant la soutenance m'ont permis d'améliorer très significativement mon travail. J'ai également été extrêmement sensible à ces qualités humaines.

Cette thèse n'aurait sans doute pas été aussi riche en résultats expérimentaux sans l'aide très importante de certains collègues du laboratoire. Tout d'abord j'aimerais citer et remercier Jean-Yves MICHALON pour la formation à la majeure partie des techniques utilisées au cours de ma thèse mais aussi pour sa disponibilité en cas de soucis, Stéphanie RENAUD et Nicolas FAURE pour les images MEB, Christophe Hubert pour les images AFM, Jean-Philippe COLOMBIER pour les calculs et interprétations sur les ripples, Teddy TITE pour sa contribution dans les caractérisations au spectrophotomètre Raman, Corinne FOURNIER pour le calcul du facteur de remplissage des nanoparticules en surface des échantillons irradiés. Enfin, je leur suis infiniment gré pour leur disponibilité.

Certaines manipulations au cours de cette thèse ont été réalisées au laboratoire PHLAM de l'université Lille 1. Je tiens à exprimer ma reconnaissance à monsieur Mohamed BOUAZAOU pour son accueil très chaleureux et la mise à disposition des locaux et équipements de son équipe mais aussi à Gilbert MARTINELLI qui a beaucoup œuvré de par son expertise dans le domaine du poling à l'obtention des résultats très instructifs qui ont découlés des campagnes de manipulations réalisées à

Lille. Sa bonne humeur et son humour ont fait que chacun de mes déplacements à Lille était un agréable plaisir.

Mes remerciements vont également à Nathalie DESTOUCHES qui m'a permis de réaliser des enseignements de travaux pratiques et de travaux dirigés en m'octroyant des heures au sein du département qu'elle dirige.

Je tiens à remercier très sincèrement monsieur Elti CATTARUZZA et monsieur Bruno CAPOEN pour avoir accepté de rapporter ma thèse malgré la distance qui les sépare de Saint-Etienne. J'adresse également mes remerciements les plus chaleureux à Jean-Philippe BLONDEAU (président du jury), Jean-Philippe COLOMBIER, Gilbert MARTINELLI d'avoir participé au jury de ma soutenance. Leurs remarques et leurs interrogations ont contribué à l'enrichissement de mon travail.

Je remercie également toutes les personnes qui ont bien accepté de me faire l'honneur de participer à cette soutenance.

Que tous les enseignants de l'université ayant participé à ma formation trouvent ici l'expression de ma très grande reconnaissance. En particulier, je souhaiterais exprimer ma gratitude à monsieur Ludovic ESCOUBAS, qui m'a enseigné en Master 2, et monsieur Philippe MARTIN, qui m'a encadré lors de mon stage de Master 2, de m'avoir conforté et encouragé dans mon envie de faire une thèse de doctorat.

J'ai une grande reconnaissance envers mes parents qui m'ont toujours encouragé et soutenu dans le cadre de mes études, ma femme qui a passé du temps et souffert pour m'aider à corriger les fautes d'orthographe et à me faire répéter ma présentation orale. Je sais que cela a été très « lourd » quelques fois mais elle l'a toujours fait avec beaucoup d'enthousiasme. Enfin, son soutien affectif a également beaucoup contribué à la réussite de ma thèse.

En plus des personnes ci-dessus citées, d'autres chercheurs et personnels administratifs du laboratoire m'ont beaucoup marqué par leur bonne humeur et leurs marques de sympathie : Florence GARRELIE, Claude AUBRY, Emmanuel MARIN, Eric SIGRONDE et Patrick VINCENT dont les nombreuses tentatives de me convertir en supporteur stéphanois n'ont malheureusement pas abouti. En effet, quand on est supporteur marseillais un jour, on le reste pour toujours...

Je ne saurais terminer sans souligner l'amitié que j'ai nouée avec l'ensemble des doctorants au sein du laboratoire dont je garderai de très bons souvenirs. En particulier mon collègue de bureau, Florent, pour son humour et sa bonne humeur à toute épreuve, ainsi que l'équipe des pauses cafés qui étaient très salutaires : Mariléna, Adriana, Monica, Xavier, Florent, Djego, Valantin, Saïd, Teddy, Jean...

Table des matières

Introduction générale	1
Chapitre 1 : Quelques notions fondamentales	5
Introduction du chapitre 1	6
1. Qu'est-ce qu'un verre ?	6
1.1 Classification des verres	6
1.2 Techniques de fabrication industrielles des verres	8
1.3 Composition des verres d'oxydes	9
1.3.1 Les formateurs de réseau.....	9
1.3.2 Les modificateurs de réseau	10
1.3.3 Les constituants secondaires	10
1.4 Structure des verres d'oxydes	10
1.5 Conditions de vitrification	11
1.5.1 Cas des verres d'oxydes simples	12
1.5.2 Cas des verres d'oxydes plus complexes.....	12
2. Quelques propriétés du verre	14
2.1 Diffusivité dans le verre.....	15
2.1.1 Rappel théorique.....	15
2.1.2 Mécanismes de la diffusion.....	15
2.1.3 Profil de concentration lors de la diffusion.....	16
2.1.4 Diffusion de certains éléments rentrant dans la composition des verres soda-lime	17
2.2 Propriétés d'oxydoréduction dans les verres d'oxydes	18
2.3 Propriétés électriques des verres	19
2.4 Propriétés optiques des verres	20
2.5 Effets de l'irradiation laser sur le verre	23
3. Résonance Plasmon de Surface des nanoparticules métalliques incluses dans un verre (RPS)	24

3.1 Modélisation de la RPS.....	25
3.1.1 Approximation quasi-statique.....	25
3.1.2 Théorie de Mie	27
3.1.3 Théorie de Maxwell-Garnett	28
3.2 Application de la RPS des nanoparticules métalliques à la détection SERS	30
4. Mécanismes physico-chimiques de dopage (Ag^+ et Au^{3+}) du verre	33
4.1 Echange ionique	33
4.1.1 Théorie et modélisation de l'échange ionique	35
4.1.2 Conséquence de l'échange sur la structure du verre	36
4.1.3 Modification des propriétés optiques du verre	37
4.2 Poling thermique	38
4.2.1 Utilisation du poling thermique comme moyen de dopage	40
4.2.2 Influence des paramètres de poling.....	42
4.2.3 Evolution du courant lors du poling et discussion	45
Conclusion du chapitre 1	46
Chapitre 2 : Bibliographie sur la synthèse des nanoparticules	47
Introduction du chapitre 2	48
1. Méthodes de synthèse de nanoparticules	48
1.1 Les procédés chimiques	48
1.1.1 Synthèse <i>in situ</i>	49
1.1.2 Addition post synthèse.....	49
1.2 Les procédés physiques.....	50
1.2.1 Recuit thermique.....	51
1.2.2 Irradiation laser pulsée	53
1.2.3 Irradiation par des rayonnements ionisants (rayons X, gamma, etc.)	54
1.2.4 Autres techniques	55
1.2.5 Irradiation laser continue	56
1.3 Cas spécifique de croissance des nanoparticules d'or dans le verre	57

2. Déformation/Dissolution des nanoparticules initialement créées dans le verre.....	58
2.1 Déformation des nanoparticules	59
2.2 Dissolution des nanoparticules	61
Conclusion du chapitre 2	62
Chapitre 3 : Dispositifs expérimentaux et outils de caractérisation	63
Introduction du chapitre 3	64
1. Protocole de préparation des échantillons	65
1.1 Les lames de verre utilisées	65
1.2 Echange ionique à l'argent.....	65
1.3 Poling thermique	66
1.4 Echange d'ions et poling thermique appliqués successivement	70
1.5 Protocole expérimental d'insolation laser continue à 244 nm.....	70
2. Techniques de caractérisation.....	74
2.1 La spectroscopie des lignes noires (M-lines).....	74
2.1.1 Description du banc expérimental	74
2.1.2 Principe de la mesure.....	75
2.1.3 Détermination du profil d'indice et de l'épaisseur de la zone échangée	76
2.2 Les différentes techniques de microscopie.....	77
2.2.1 La microscopie optique	78
2.2.2 La Microscopie Electronique à Balayage.....	78
2.2.2.1 Principe.....	78
2.2.2.2 Application aux nanoparticules métalliques	79
2.2.3 La microscopie à force atomique	80
2.3 Spectrophotométrie d'absorption	81
2.3.1 Principe de la spectrophotométrie	81
2.3.2 La spectrophotométrie UV-visible	81
2.3.3 La spectrophotométrie UV-visible résolue spatialement	83

2.4 Spectroscopie Raman	84
2.4.1 Préparation des échantillons	84
2.4.2 Le spectromètre Raman confocal	85
Conclusion du chapitre 3	86
Chapitre 4 : Micro/Nanostructuration par laser UV continu de verres soda-lime dopés Ag^+ et/ou Au^{3+}	87
Introduction du chapitre 4	88
1. Elaboration des substrats nanocomposites : verres dopés avec des nanoparticules d'argent	88
1.1 Dopage des verres par échange ionique à l'argent	88
1.1.1 Profil et concentration en ions Ag^+ dans le verre échangé.....	89
1.1.2 Influence de la température	90
1.1.3 Influence de la durée d'échange	92
1.1.4 Paramètres d'échanges optimaux.....	94
1.2 Processus photoinduits par les irradiations laser dans les verres échangés	95
1.2.1 Résultats préalables à cette thèse	95
1.2.2 Description et caractérisations des échantillons insolés	99
1.2.2.1 Paramètres expérimentaux pertinents	99
1.2.2.1.1 Influence de la focalisation du laser	99
1.2.2.1.2 Influence de la puissance laser	100
1.2.2.1.3 Influence de la durée d'irradiation (ou vitesse de déplacement).....	100
1.2.2.1.4 Environnement des irradiations.....	101
1.2.2.2 Caractérisations d'un échantillon irradié dans les conditions optimales	103
1.2.2.2.1 Microscopie optique	103
1.2.2.2.2 Microscopie Electronique à Balayage (MEB).....	104
1.2.2.2.3 Spectroscopie d'absorption	105
1.2.2.2.4 Caractérisation des nanoparticules d'argent par AFM	106
1.2.2.3 Distribution volumique des nanoparticules créées	108
1.2.3 Mécanismes de croissance des nanoparticules d'argent sous insolation	118

Table des matières

1.2.3.1 Revue bibliographique	118
1.2.3.2 Mécanisme de croissance des nanoparticules d'argent sous insolation à 244 nm ...	120
1.2.3.2.1 Mécanismes responsables de la formation des nanoparticules sur les bords de la zone insolée.....	120
1.2.3.2.2 Formation de nanoparticules sous le faisceau laser pendant les tous premiers instants de l'insolation laser.....	125
1.2.3.2.3 Retour sur le modèle de croissance des nanoparticules	128
1.2.4 Modélisation de la température induite par irradiation laser continue dans les verres échangées.....	128
1.2.4.1 Généralités sur la modélisation de température	129
1.2.4.1.1 Solutions proposées par Lax	130
1.2.4.1.2 Méthode adoptée par Antonov et Kaganovskii	132
1.2.4.2 Commentaires et solution choisie	134
1.2.4.3 Présentation et discussion de nos résultats	135
1.2.4.3.1 Paramètres mis en jeu	135
1.2.4.3.2 Détermination du coefficient d'absorption du verre	136
1.2.4.3.3 Distributions radiales de température obtenues et discussions des résultats	139
1.2.5 Conclusions sur la croissance des nanoparticules d'argent.....	141
2. Croissance de nanoparticules d'or.....	141
2.1 Détermination des paramètres expérimentaux	142
2.2 Caractérisation des verres dopés Au^{3+} et $(\text{Au}^{3+}+\text{Ag}^+)$	143
2.2.1 Mise en évidence expérimentale de l'introduction des ions $\text{Au}^{3+}/\text{Ag}^+$ par poling	143
2.2.2 Influence des paramètres expérimentaux du poling	146
2.3 Irradiation laser des verres dopés Au^{3+} et codopés $\text{Au}^{3+}/\text{Ag}^+$	147
2.3.1 Cas des nanoparticules d'or seules	147
2.3.2 Coexistence des nanoparticules d'or et d'argent dans le verre	149
Conclusion du chapitre 4	150
Chapitre 5 : Résultats expérimentaux : SERS et Ripples	151
Introduction du chapitre 5	152

1. Etude de l'effet SERS sur nos substrats.....	152
1.1 Choix des molécules-test	152
1.2 Mise en évidence de la détection de la rhodamine 6G par effet SERS.....	154
1.3 Influence des paramètres morphologiques des nanoparticules sur la détection	156
1.4 Limitations de nos substrats	157
1.5 Effet SERS avec une autre molécule : l'Aspi-SH	159
2. Organisation périodique des nanoparticules d'argent à la surface du verre	162
2.1 Analogie avec la formation de ripples.....	162
2.2 Présentation de la théorie de Sipe <i>et al.</i>	163
2.3 Formation des ripples.....	165
2.3.1 Influence de la durée d'insolation sur la formation des ripples	165
2.3.2 Caractérisation des ripples.....	168
2.3.2.1 Caractérisation par microscopie optique et spectroscopie d'absorption	168
2.3.2.2 Caractérisation par AFM	170
2.3.2.3 Qualité de la périodicité des ripples : utilisation de la fonction d'autocorrélation...	174
2.3.3 Confrontation avec le modèle de Sipe <i>et al.</i>	176
2.3.4 Processus physiques expliquant la formation des ripples	179
Conclusion du chapitre 5 et perspectives	181
Conclusion générale	184
Références	188
Résumé	196
Abstract	196

Introduction générale

Les nanosciences et les nanotechnologies connaissent depuis une vingtaine d'années un formidable essor dans de nombreux domaines grâce entre autres au développement de nouveaux outils d'élaboration, d'observation et d'analyse [1].

Les nano-objets (objets dont au moins une des dimensions est de l'ordre du nanomètre) constituent la « pierre de base » des nanosciences et nanotechnologies. Le terme « nano » est utilisé en référence à l'échelle du nanomètre, et plus largement pour les dimensions nettement submicroniques. La définition exacte en terme de taille [2] des nano-objets dépend de leurs formes : pour les nanoparticules qui nous intéressent ici, elles possèdent un diamètre compris entre 1 et quelques centaines de nanomètre.

Le terme « nanotechnologies » est couramment utilisé depuis une dizaine d'années dans la vie courante pour désigner le plus souvent des objets « high-tech », l'utilisation des nano-objets ne constitue pas une nouveauté. Les propriétés optiques de nanoparticules métalliques notamment ont tout d'abord été exploitées dans un but artistique : citons par exemple la coupe de Lycurgus, qui contient des colloïdes d'un alliage d'argent et d'or incorporés dans un verre (IV^{ème} siècle après J.C.).

L'essor récent des nanotechnologies provient de la possibilité de synthétiser de manière contrôlée des nano-objets et leur assemblage d'une part, et de les observer via des techniques de microscopie avancées d'autre part. La conception du rôle du nano-objet en a été modifiée : de composant élémentaire du système macroscopique, il est devenu un objet actif à part entière, avec une fonction spécifique. Pour ce faire, la synthèse des nano-objets doit être particulièrement bien contrôlée et deux voies se sont dégagées pour y parvenir : l'approche « top-down » qui vise à réduire les dimensions d'un matériau massif jusqu'au nanomètre et l'approche « bottom-up » qui consiste à élaborer un système à partir de ces constituants élémentaires, atomes ou molécules.

Nous avons choisi, dans le cadre de cette thèse, d'utiliser la technique « bottom-up » pour faire croître des nanoparticules d'argent ou d'or dans un verre commercial : les entités élémentaires sont des ions métalliques Ag^+ ou Au^{3+} , incorporés dans le verre par des techniques d'échange d'ions. Une fois dopé, le verre a été soumis à une insolation laser continue à 244 nm pour réduire les ions métalliques en nanoparticules, de tailles et répartition spatiale contrôlées.

Au démarrage de cette thèse, l'idée première, était de faire croître des nanoparticules métalliques dans des lames de verre commercial pour fabriquer des substrats pour la détection de différentes espèces chimiques en exploitant l'effet « SERS » (Surface Enhanced Raman Scattering, en français diffusion Raman exaltée en surface) [3]. De façon générale, l'effet SERS est une technique spectroscopique qui combine l'usage d'une microsonde Raman avec une analyse des composés déposés sur des nanostructures métalliques. Le signal Raman des molécules est très fortement exalté lorsque celles-ci sont liées à des structures nanométriques d'or ou d'argent. La présence de nanoparticules métalliques, de taille et concentration adaptées, au voisinage d'une molécule, permet d'augmenter de façon considérable l'intensité du signal Raman de cette molécule. Ce domaine de recherche est actuellement très concurrentiel et le seuil de détection, avec la Rhodamine 6G (R6G) comme molécule-test, est de 10^{-16} mol/l. Des substrats sont d'ores et déjà disponibles commercialement. La taille des nanoparticules métalliques doit être supérieure à 40 nm pour obtenir un effet SERS conséquent [3], ce que permet la technique de croissance employée dans cette thèse,

au contraire des techniques de recuit thermique, d'irradiation laser pulsée (ou le couplage simultané de ces deux techniques), qui permettent la croissance de nanoparticules dont la taille n'excède pas 40 nm environ.

Ce manuscrit est structuré autour des 5 chapitres suivants :

- Après un bref rappel relatif à la structure vitreuse, le chapitre 1 est consacré aux mécanismes de formation des nanoparticules métalliques par insolation laser. Nous évoquons rapidement leurs propriétés optiques via la résonance plasmon de surface. Les techniques utilisées pour le dopage du verre avec des ions métalliques, l'échange d'ions pour les ions Ag^+ et le poling thermique pour les ions Au^{3+} , sont ensuite décrites.
- Le chapitre 2 consiste en un état de l'art relatif aux différentes techniques de synthèse physique de nanoparticules métalliques décrites dans la littérature. Nous décrirons très brièvement les très nombreuses techniques de synthèse par voie chimique car celles-ci sont trop éloignées de notre technique. Nous privilégions les méthodes physiques de croissance de nanoparticules métalliques d'or et d'argent dans le verre, pour pouvoir ensuite démontrer les avantages de la nôtre.
- Nous décrivons ensuite dans le chapitre 3, les différentes techniques expérimentales utilisées, aussi bien pour le dopage des verres avec des ions métalliques, que pour la croissance des nanoparticules métalliques et leurs caractérisations optique et morphologique.

La majeure partie du travail effectué pendant la préparation de cette thèse concerne les nanoparticules d'argent, auxquelles une grande partie de ce manuscrit est dédiée. Les résultats expérimentaux relatifs à la croissance des nanoparticules d'or sont décrits plus brièvement.

- Dans le chapitre 4, nous avons tout d'abord déterminé les paramètres optimaux pour la croissance de nanoparticules d'argent de diamètre et concentration appropriés à un potentiel effet SERS. Nous proposons ensuite un modèle physique de croissance des nanoparticules d'argent sous insolation laser continue à 244 nm, en nous appuyant sur les résultats expérimentaux disponibles dans la littérature. Nous montrons en particulier le rôle prépondérant joué par l'augmentation de température photoinduite très importante ($\cong 1100^\circ\text{C}$). Un modèle théorique de distribution de température dans le verre lors de l'irradiation permet de conforter notre modèle. Enfin, nous démontrons expérimentalement la croissance de nanoparticules d'or par insolation laser, ce qui n'avait pas été rapporté jusque là dans la littérature (seul le dopage de verres par des ions Au^{3+} par poling thermique y est mentionné). Nous avons également réalisé le codopage du verre avec des nanoparticules d'argent et d'or.

Nous avons cherché à caractériser l'efficacité de nos substrats en vue d'applications SERS, en utilisant la R6G comme molécule-test. Les résultats obtenus sont assez décevants puisque notre seuil de détection se situe autour de 10^{-8} mol/l, bien en deçà des résultats publiés avec des nanoparticules d'argent synthétisées par d'autres techniques. La principale limitation est la présence d'un signal « parasite », dont l'origine n'est pas connue, qui masque le signal Raman de la R6G.

La très grande photosensibilité du verre à 244 nm nous a heureusement permis de réorienter cette thèse vers la structuration de surface du verre par des nanoparticules d'argent.

- Par conséquent, le chapitre 5 est tout d'abord consacré à l'analyse des résultats relatifs à la détection via l'effet SERS. La majeure partie est ensuite dédiée à la formation d'alignements périodiques de nanoparticules d'argent à la surface du verre : des lignes de nanoparticules de diamètre moyen d'environ 80 nm, espacées d'une dizaine de nanomètres, se forment de manière périodique à la surface du verre. La période de l'alignement est d'environ 160 nm. Après avoir caractérisé ces arrangements périodiques de nanoparticules d'argent, nous montrons un très bon accord entre la théorie classique des ripples (ou modèle de Sipe) et nos résultats expérimentaux. La structuration de surface par des ripples est actuellement très étudiée et nos résultats sont très originaux dans ce contexte, de par la très faible période spatiale notamment. Nous proposons ensuite un modèle de diffusion des nanoparticules d'argent vers la surface, modulée par les ripples, pour interpréter nos résultats expérimentaux.

Une conclusion axée sur les perspectives de nos verres en termes de structuration de surface sera donnée pour terminer ce manuscrit.

Chapitre 1 : Quelques notions fondamentales

Introduction du chapitre 1

Avant d'aborder la croissance de nanoparticules métalliques dans les verres dopés (contenant initialement des ions métalliques), il nous paraît intéressant de présenter une vue globale, non exhaustive, des verres non dopés, ceci afin de mieux comprendre l'influence de la matrice vitreuse dans le dopage et la précipitation de nanoparticules dans le verre. Dans cette perspective, nous allons examiner les propriétés de verres d'oxydes qui rendent spécifique la précipitation dans ces matériaux en mettant l'accent sur les propriétés optiques, notamment la transparence qui est une des propriétés fondamentales du verre. Mais nous commencerons par présenter la structure et la composition des verres d'oxydes. On abordera également très rapidement les procédés de fabrication industriels du verre qui continuent d'évoluer grâce notamment aux progrès réalisés dans la modélisation mathématique des mécanismes de l'élaboration. Les propriétés électriques seront également abordées et nous mettrons l'accent sur le caractère diélectrique du verre. En somme, cette première partie doit nous permettre de comprendre les raisons du choix du verre comme matériau hôte pour la croissance de nanoparticules métalliques.

1. Qu'est-ce qu'un verre ?

1.1 Classification des verres

Il n'existe pas une mais plusieurs définitions du verre selon l'aspect fonctionnel, structural ou opérationnel par exemple [4]. Selon ces critères, le verre peut être défini respectivement comme :

- un matériau solide transparent, homogène et cassant. Il résiste bien au feu et au contact de pratiquement tous les liquides et solides connus (définition fonctionnelle).
- un solide non cristallin (amorphe). Son état est un état particulier de la matière : l'état vitreux. Cette notion sera détaillée dans la suite (définition structurale).
- un solide obtenu par trempe d'un liquide surfondu (définition opérationnelle).

Bien que ces définitions soient encore utilisées, elles ne sont cependant pas toujours très satisfaisantes. La définition opérationnelle restreint par exemple le terme « verre », aux seuls produits obtenus par trempe d'un liquide. Alors que la définition structurale est trop générale car assimilant tout « solide non cristallin (amorphe) » à un verre.

Dans son livre « le verre à l'état vitreux » [4], J. Zarzycky propose une définition qui semble plus exhaustive : « *Le verre est un solide non cristallin présentant un phénomène de transition vitreuse. L'état physique correspondant est l'état vitreux* ». Cette définition tient compte des aspects structural et opérationnel.

Le phénomène de transition vitreuse [4, 5] est un phénomène qui se produit lorsqu'on refroidit trop rapidement un liquide surfondu. Le liquide, au lieu de se solidifier en phase cristalline (formation d'un réseau cristallin ordonné) comme c'est très généralement le cas, va se figer dans une phase

solide dans laquelle les atomes sont disposés de manière « anarchique ». En effet, le refroidissement rapide du liquide n'aura pas permis une organisation « normale » (ordonnée) des atomes du solide formé. Il en découle une structure désordonnée appelée structure vitreuse ou amorphe. L'entropie, qui est un paramètre intéressant de mesure du degré de désordre dans un matériau, permet d'observer ce phénomène. Plus un système est désordonné, plus son entropie est élevée. La figure 1 montre de manière schématique l'évolution de l'entropie d'un matériau qui, suivant le cycle de refroidissement, peut former soit un solide cristallin soit un solide amorphe.

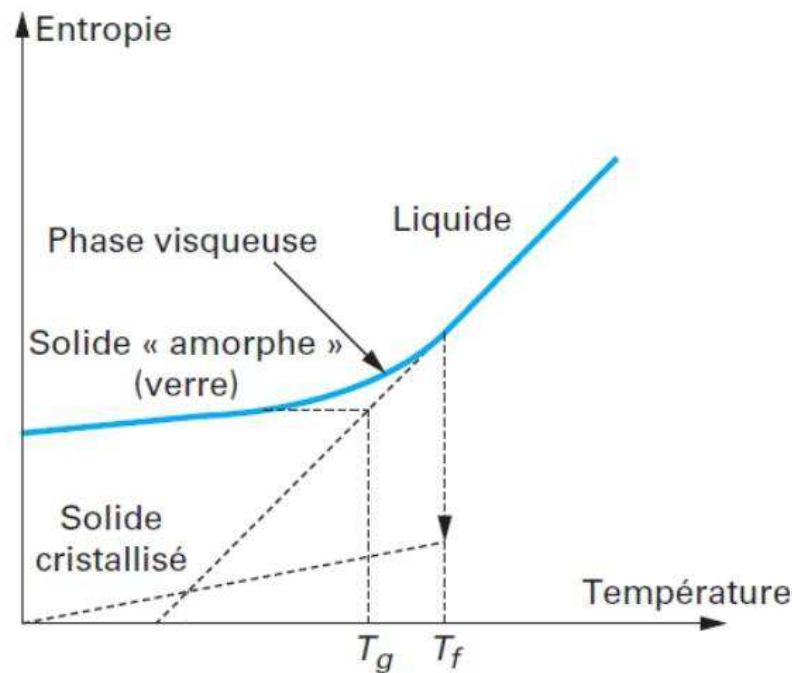


Figure 1 : évolution de l'entropie lors du refroidissement d'un liquide porté à haute température [5]. T_g est la température de transition vitreuse et T_f est la température de fusion du verre.

En dessous de la température de fusion (T_f) lors du refroidissement d'un liquide, la courbe de l'entropie dans le cas de la formation de verre reste plus élevée et ne tend pas vers zéro au zéro absolu de la température. C'est la caractéristique de l'existence du désordre dans le matériau solide formé.

Venons-en à présent à la classification des verres. En tenant compte de la définition du verre donnée par Zarzycky, il existe plusieurs variétés de verres. Aujourd'hui, un grand nombre de solides amorphes sont regroupés sous le nom de verre. Il existe ainsi des verres minéraux (verres d'oxydes, verres d'halogénures, verres de chalcogénures, verres métalliques, ...) et des verres organiques. On peut également classer les verres selon leur origine : naturelle ou artificielle. Dans la suite, nous nous limiterons cependant aux verres minéraux à base d'oxyde de silicium ou silice (SiO_2). Ces derniers peuvent également être classés en plusieurs catégories selon leurs compositions [6]. On peut citer entre autres :

- Les verres de silice "pure" : ils contiennent au moins 96 % de silice. Ils sont très transparents, résistent aux températures élevées, à la corrosion et aux chocs thermiques. Ce sont des matériaux privilégiés dans la fabrication d'instruments d'optique.

- Les verres borosilicates : un exemple de composition est : 80 % de silice, 13 % d'anhydride borique (B_2O_3), 4 % de soude (NaOH) et 3 % d'alumine (Al_2O_3). Ils sont très utilisés, parfois sous le nom « Pyrex », comme ustensiles de laboratoire et de cuisine grâce à leur résistance à la chaleur et aux agents chimiques.
- Les verres sodo-calciques (« soda-lime » pour les anglophones, terme que nous adopterons dans cette thèse) : un exemple de composition est : 72 % de silice, 13 % de soude et 5 % de chaux (CaO). Notons que ces derniers peuvent contenir des impuretés en faible pourcentage. Ce sont les plus communs des verres. Ils ont une bonne stabilité chimique mais résistent peu aux chocs thermiques. Notre choix s'est porté sur des verres de ce type pour notre étude. Ils contiennent généralement une grande proportion de sodium ($\geq 10\%$), duquel il tient en partie leur nom et ne sont pas très appropriés pour la fabrication de composants optiques (miroirs, lentilles,...) à cause notamment de leur caractère très diffusif.

1.2 Techniques de fabrication industrielles des verres

Les techniques de fabrication de verres [4, 7, 8] peuvent varier selon la composition initiale, le type de verre, la structure attendue, etc. Pour les verres d'oxydes, cela consiste, pour la plupart, à porter à température de fusion (entre 1200 et 1400 °C environ) dans un four, un mélange hétérogène d'oxydes vitrifiables (susceptible de former un verre). Le liquide fondu obtenu, appelé verre fondu ou fonte, est convenablement refroidi de sorte qu'il se forme un solide vitreux. En effet, grâce à leur viscosité élevée à l'état liquide, la solidification dans les verres a lieu avant que les atomes aient atteint la position qu'ils auraient dû avoir dans le solide cristallisé. C'est d'ailleurs pourquoi les verres sont considérés comme des liquides figés. Le processus d'élaboration est presque immédiatement suivi de la mise en forme du verre. Les verres soda-lime utilisés lors de cette thèse ont été fabriqués via le procédé float (fabrication du verre par flottage). Ce dernier a complètement révolutionné l'industrie de fabrication des verres plats en rassemblant les différentes étapes de la production en une seule. En effet cette technique consiste à faire flotter le ruban de verre en fusion sur un bain d'étain liquide, ce qui a d'ailleurs donné le nom à ce procédé. La figure 2 montre de façon schématique les différentes étapes de ce procédé. Cette technique permet d'obtenir des verres parfaitement polis, aplanis et n'ayant pas besoin de durcissement. Les verres peuvent donc directement être découpés et utilisés.

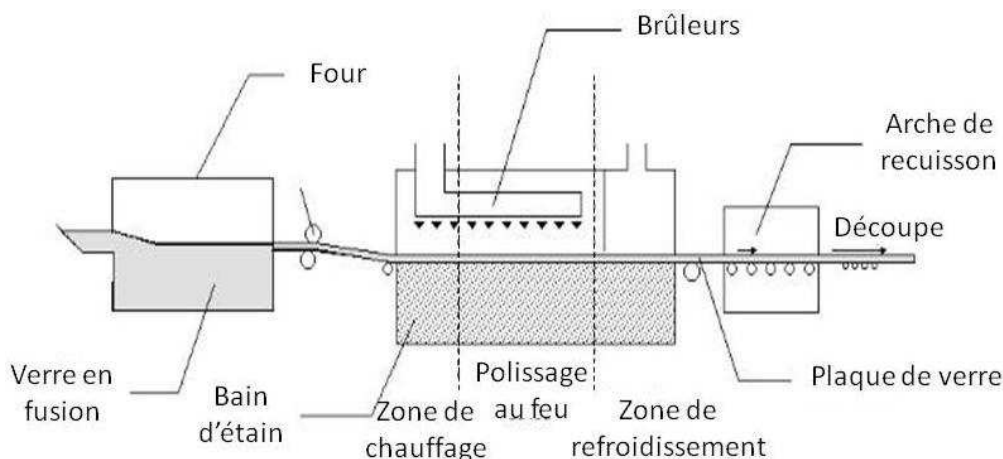


Figure 2 : schéma du procédé "float" de fabrication de verres plats.

1.3 Composition des verres d'oxydes

Même si la silice pure dans sa configuration amorphe (la silice existe également sous forme cristallisée dans la nature et n'est pas considérée dans ce cas comme un verre) peut être considérée comme un verre, les verres ont généralement une composition beaucoup plus complexe [4, 5, 8, 9]. Cette capacité à inclure une grande variété d'éléments est liée à la structure amorphe des verres qui favorise l'existence de très peu de contraintes stœchiométriques. Les éléments entrant dans la composition des verres d'oxydes sont généralement sous forme cationique, afin de former des oxydes avec l'anion oxygène O^{2-} . Le choix des constituants et leurs proportions est quasi-illimité. En effet, la plupart des éléments chimiques existent sous forme d'oxydes à l'état naturel (roche) ou bien sont fournis par l'industrie sous forme d'oxydes ou de composés susceptibles de se transformer en oxydes au cours de la fusion. Les constituants des verres sont classés en trois catégories selon le rôle structural qu'ils jouent lors de la vitrification (tendance qu'aura une solution liquide à vitrifier autrement dit à former un verre au cours du refroidissement) : les formateurs de réseau, les modificateurs de réseau et les constituants secondaires. Voici un petit récapitulatif du rôle de chacun.

1.3.1 Les formateurs de réseau

Ce sont des éléments qui sont capables à eux seuls de former un verre. L'oxyde formateur par excellence dans l'industrie verrière est la silice, qui se trouve abondamment dans la nature sous forme de sable (quartz). Cependant d'autres oxydes sont parfois utilisés. Ce sont par exemple : l'anhydride borique (B_2O_3), l'anhydride phosphorique (P_2O_5), l'alumine (Al_2O_3), etc. Ces oxydes formateurs de réseau sont donc formés de cations métalliques de valence très élevée (3, 4 ou parfois même 5) et de l'anion oxygène O^{2-} . La coordination des atomes d'oxygène autour des éléments métalliques dans les verres d'oxydes sera abordée dans la partie 1.4.

1.3.2 Les modificateurs de réseau

Les oxydes modificateurs de réseau ne peuvent pas à eux seuls permettre la formation de verre. Ce sont essentiellement des oxydes de métaux alcalins (oxyde de sodium Na_2O ou de potassium K_2O par exemple) et très rarement des éléments de transition ou des terres rares. Ils permettent entre autres d'abaisser parfois de plusieurs centaines de degrés la température d'élaboration et de vitrification de la silice. C'est grâce notamment à leur présence que les processus d'échange ionique et de poling thermique pour incorporer des ions métalliques dans le verre sont facilités.

1.3.3 Les constituants secondaires

Ce sont des composants très minoritaires dans la composition du verre : As_2O_3 , Sb_2O_3 , MnO_2 , etc. Ils n'excèdent généralement pas les 1 %. Ils permettent de modifier la teinte ou les conditions d'élaboration du verre.

Le Tableau 1 donne à titre indicatif les proportions, exprimées en % de masse, d'oxydes des verres industriels courants et de quelques verres typiques spéciaux.

Tableau 1 : composition (en % de masse) de quelques verres industriels : d'après J. Zarzycki [4].

	Formateurs de réseau			Modificateurs de réseau				
	SiO_2	B_2O_3	Al_2O_3	Na_2O	K_2O	CaO	MgO	PbO
Verre plat	72,5		1,5	13	0,3	9,3	3	
Verre à bouteilles	73		1	15		10		
« Pyrex »	80,6	12,6	2,2	4,2		0,1	0,05	
Fibre de verre	54,6	8	14,8	0,6		17,4	4,5	
« Cristal »	55,5				11			33
Verre de lampes	73		1	16	1	5	4	

On remarque que le verre plat est celui dont la composition est la plus proche des verres que nous avons utilisés (verres sodo-calciques, voir paragraphe 1.1).

1.4 Structure des verres d'oxydes

La structure d'un verre est un facteur important dans la définition de ses propriétés, notamment des propriétés de diffusion qui sont responsables de la croissance des nanoparticules dans les verres, car sans la diffusion, il ne peut y avoir croissance. La structure est intimement liée, comme on va le voir, à la composition du verre. Contrairement aux solides cristallins, le verre présente un désordre structural important. Sa structure microscopique est telle qu'il n'existe aucun ordre à grande distance alors qu'à courte distance (longueur de quelques liaisons), il admet une configuration semblable aux solides cristallins. Il existe un arsenal important de méthodes d'analyses spectroscopiques de la symétrie des sites dans le verre. On peut citer les spectroscopies infrarouges

et Raman, la Résonance Magnétique Nudéaire (RMN), l'étude de la structure fine des spectres d'absorption des rayons X (EXAFS) etc.

Le détail de ces techniques sort du cadre de cette thèse et ne sera donc pas abordé. Cependant, pour les lecteurs intéressés, ils trouveront quelques-unes des plus utilisées dans le livre de Zarzycky [4]. D'autres méthodes d'études de la structure des verres utilisant la diffusion des rayonnements y ont été abordées.

La figure 3 montre schématiquement la structure de la silice cristalline ou quartz (figure3a) et celle de la silice amorphe (figure3b). Dans les deux cas, chaque atome de silicium est lié à quatre atomes d'oxygène, formant ainsi des tétraèdres SiO_4 . Chaque tétraèdre est lié par ses sommets au tétraèdre voisin, formant une sorte de filet en trois dimensions. Dans le cas de la silice cristalline, ces tétraèdres sont empilés de manière régulière alors que dans le cas de la silice amorphe, cet empilement se fait de manière « anarchique ».

La structure des verres formés de plusieurs oxydes sera abordée dans la partie 1.5.

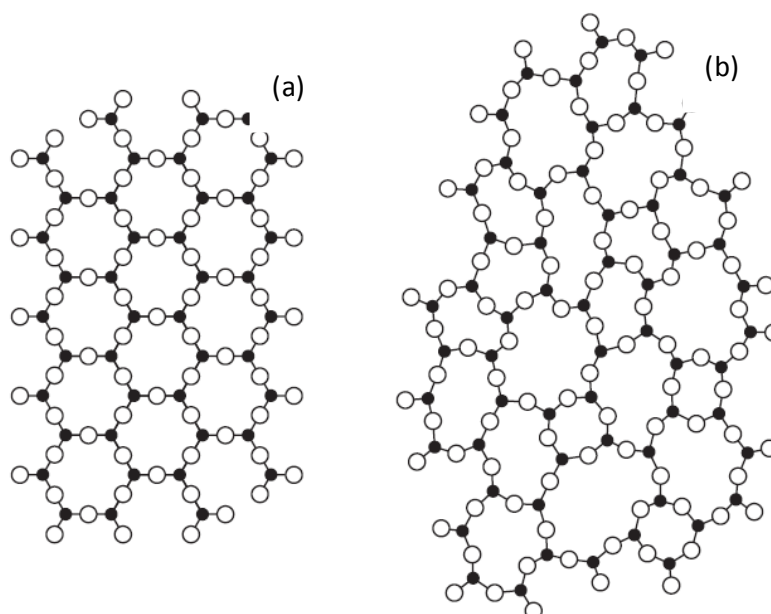


Figure 3 : représentation schématique plane de la structure : a) de la silice cristallisée (quartz), b) de la silice amorphe.

1.5 Conditions de vitrification

Plusieurs théories ont été développées pour expliquer la formation ou non des verres. Ces théories se basent sur les résultats des méthodes d'analyses expérimentales citées dans le paragraphe 1.4. Mais, étant donnée la grande diversité dans la composition des verres, aucune d'entre elles ne satisfait aujourd'hui tous les cas. Ces théories peuvent être classées en deux catégories : celles basées sur des considérations structurales (géométrie des entités constituant le verre, forces de liaisons etc.) et celles basées sur des considérations cinétiques lors de la fabrication du verre. Nous n'évoquerons ici que les critères de vitrifications fondés sur les considérations structurales [4].

1.5.1 Cas des verres d'oxydes simples

- a) Critère de Goldschmidt (1926) : Goldschmidt a montré que dans le cas des verres formés à partir d'un oxyde simple de formule stœchiométrique A_mO_n , les critères de vitrification étaient basés sur le rapport r_A/r_O des rayons ioniques du cation et de l'oxygène.

Il a estimé ce rapport entre 0,2 et 0,4. Or, en tenant compte des considérations classiques de cristallographie, la coordination atomique dans un verre d'oxyde simple devrait obéir à une structure tétraédrique, ce qui n'est pas toujours le cas.

- b) Critère de Zachariasen (1932): Devant l'inaptitude du critère de Goldschmidt à expliquer tous les cas, Zachariasen a repris le problème et établi un certain nombre de règles en se basant sur un raisonnement empirique. Ces règles ont eu un retentissement considérable sur la recherche verrière. Selon ce critère, la structure d'un verre d'oxyde peut être analysée en termes de polyèdres de coordination de cations entourés d'un nombre variable d'oxygènes. Le problème qu'a tenté de résoudre Zachariasen est de savoir de quelle manière doivent être joints ces polyèdres pour bâtir un réseau désordonné apparenté à celui d'un cristal. En examinant les structures formées par différents polyèdres de coordination, Zachariasen a montré qu'un oxyde formant un verre devrait satisfaire à l'ensemble des règles suivantes :

1. le nombre d'oxygène entourant l'atome A (d'un verre d'oxyde A_mO_n) doit être petit. Ne connaissant pas d'exemple de structure octaédrique capable de former un verre, il se limitera à 3 ou 4 oxygènes pouvant entourer A;
2. aucun oxygène ne doit être lié à plus de deux cations A ;
3. les polyèdres peuvent avoir des sommets communs mais pas d'arête ni de faces communes ;
4. au moins trois sommets de chaque polyèdre doivent être partagés avec d'autres polyèdres.

En se basant sur les règles précédentes, on se rend compte que certains oxydes ne peuvent pas vitrifier. C'est le cas par exemple des oxydes de configuration stœchiométrique de types A_2O ou AO . Ces règles restent très largement utilisées jusqu'à nos jours, bien qu'elles souffrent tout de même de quelques exceptions.

1.5.2 Cas des verres d'oxydes plus complexes

L'organisation structurale des verres d'oxydes plus complexes, c'est à dire formés à partir d'oxydes formateurs de réseaux auxquels on ajoute plusieurs autres oxydes (alcalins, alcalinoterreux, etc.) a également été abordé par Zachariasen. Il a ainsi modifié légèrement les règles énumérées au paragraphe 1.5.1 pour des oxydes simples, pour aboutir dans le cas des verres d'oxydes plus complexes, aux règles suivantes :

1. l'échantillon de verre doit contenir un pourcentage suffisant de cations entourés par des tétraèdres ou par des triangles d'oxygène ;
2. les tétraèdres ou les triangles ne doivent avoir en commun que les sommets ;
3. certains atomes d'oxygène ne doivent être liés qu'à deux de ces cations et ne doivent pas former de nouvelles liaisons avec d'autres cations.

Ces règles impliquent donc que les verres d'oxydes doivent nécessairement contenir au moins un oxyde vitrifiant (formateur de réseau). Ce sont eux qui sont les vrais formateurs du verre (sa structure ou son « squelette »). Les éléments que l'on ajoute par la suite entraînent uniquement une modification de cette structure vitreuse, d'où l'appellation de ces derniers d'oxydes modificateurs de réseau. Lorsqu'on ajoute par exemple à la silice un ou plusieurs oxydes modificateurs de réseau tel que l'oxyde de sodium (Na_2O) ; cela se traduit à l'échelle atomique par le remplacement de certains cations formateurs de réseau par des cations modificateurs de réseau. Zachariasen a suggéré que ces cations modificateurs se placent au fur et à mesure dans les « trous » du réseau qui se forment au cours de la formation du réseau vitreux et que la distribution de ces cations est aléatoire (figure 4). L'ajout de modificateurs entraîne donc le détricotage des mailles du "filet" (ou en terme plus scientifique la dépolymérisation du réseau de SiO_2 initial) lors de la formation du verre, abaissant de ce fait considérablement le point de fusion du verre, modifiant de fait ses propriétés physicochimiques. Le filet peut alors héberger plus facilement d'autres atomes qui donnent une coloration au verre par exemple.

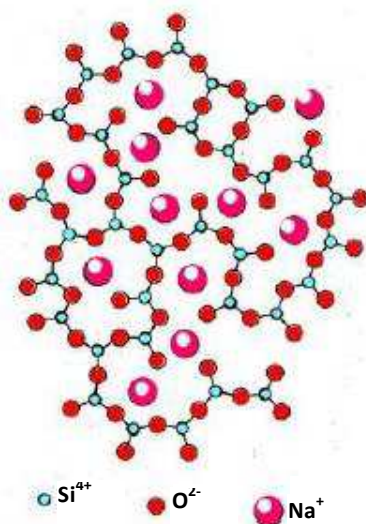


Figure 4 : représentation schématique plane d'un réseau désordonné de silice (SiO_2) par l'ajout d'un cation modificateur Na^+ (critère de Zachariasen-Warren [4]).

Les modificateurs de réseau sont en général faiblement chargés mais plus volumineux que les formateurs de réseau et donnent des polyèdres de grande coordinance avec la rupture d'un certain nombre de liaisons. Lors de la formation du verre constitué d'oxydes formateurs et modificateurs de réseau, l'apport d'oxygènes supplémentaires vient participer au réseau en provoquant la rupture de certaines liaisons Si-O-Si. La figure 5 montre schématiquement l'exemple de l'effet de l'introduction de cations alcalins (M^+) ou alcalino-terreux (M^{2+}) dans la silice. Le mécanisme de rupture conduit à une structure de réseau plus fragile où figurent deux types d'atomes d'oxygène : ceux liés avec deux

atomes de silicium comme dans le cas de la silice pure sont dits oxygènes pontants (Bridging Oxygen : BO) et ceux liés à un seul atome de silicium sont dits oxygènes non pontants (Non-Bridging Oxygen : NBO).

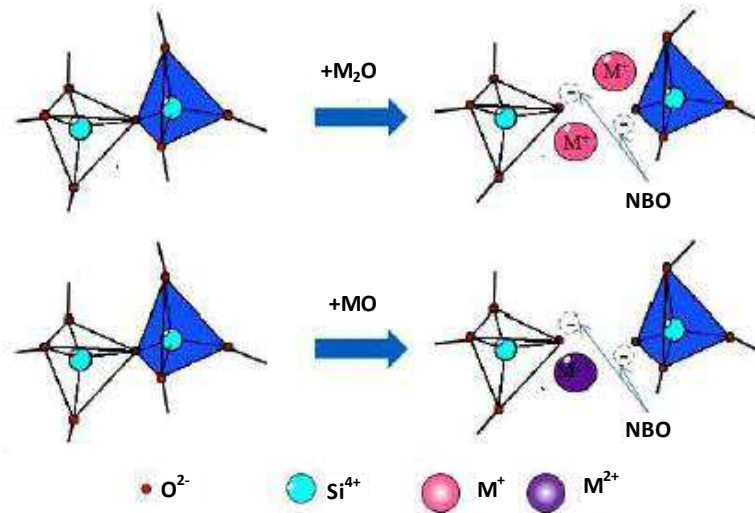


Figure 5 : rupture d'un pont Si-O-Si par adjonction d'une molécule de modificateur alcalin (M^+) et alcalino-terreux (M^{2+}).

Pour terminer, notons que même si le modèle présenté ci-avant inspire encore tous les verriers dans la fabrication de leurs verres, il souffre tout de même d'un manque de généralisation. C'est pourquoi certains ont essayé de relier l'aptitude à la vitrification à d'autres paramètres tels que la nature de la liaison interatomique dans la structure ou la force de liaison.

Dans le cas des critères basés sur la nature des liaisons, citons les travaux de Smekal et de Stanworth [4]. Le premier estime que la présence de liaisons mixtes est indispensable à la vitrification. Selon lui, les liaisons purement covalentes, purement ioniques ou encore purement métalliques ne favorisent pas la formation de verre. Stanworth fonde, lui, son étude sur le critère d'électronégativité en stipulant qu'il existe une corrélation quantitative entre le degré de covalence de la liaison A-O (cation-oxygène) dans les oxydes et l'aptitude de ces derniers à vitrifier.

Par ailleurs, tenant compte des ruptures de liaisons qui ont lieu lors du processus de vitrification, Sun a tenté d'établir une corrélation entre les forces de liaisons et l'aptitude des oxydes à vitrifier [4]. Cette proposition a été améliorée par Rawson [4].

2. Quelques propriétés du verre

Comme on l'a vu dans le paragraphe 1.3, le verre est un ensemble complexe, conduisant de ce fait à d'innombrables propriétés. En effet, celles-ci dépendent à la fois de la composition mais aussi des conditions de fabrication. Or, les modifications de composition sont quasi-illimitées et facilement réalisables, ce qui a entraîné au cours des siècles une grande amélioration des propriétés des verres et donc du champ des applications. Ici, nous ne nous intéresserons qu'à quelques propriétés spécifiques rendant possibles l'inclusion d'ions métalliques ainsi que la précipitation de nanoparticules métalliques dans le verre. Les propriétés du verre étant extrêmement variables en fonction de la température, nous nous limiterons à la description de celles présentes à des

températures inférieures à la température de transition vitreuse (T_g) qui est généralement la température de travail excepté lors du processus de croissance des nanoparticules où l'on dépasse parfois celle-ci (nous verrons cela dans le chapitre 4).

2.1 Diffusivité dans le verre

La diffusion désigne la tendance naturelle d'un système à rendre homogènes les concentrations des espèces chimiques en son sein. Le transport d'atomes, d'ions ou de molécules dans le verre se fait par le processus de diffusion. C'est un phénomène qui intéresse tout autant le technicien dans la fabrication du verre que le chercheur dans ses diverses études. La diffusivité est une des propriétés essentielles dans la croissance de nanoparticules dans les verres. En effet, sans diffusion, il ne peut y avoir croissance. Le processus d'échange ionique et la conductivité électrique (à la base du poling) sont liés également à la diffusion ionique dans le verre. Dans cette partie, nous allons donc présenter les propriétés de diffusion dans les verres d'oxydes disponibles dans la littérature, en insistant sur celles qui concernent les verres soda-lime.

2.1.1 Rappel théorique

Il faut rappeler qu'il existe différents types de diffusion. Nous n'évoquerons cependant ici que l'autodiffusion et l'interdiffusion qui interviennent dans le processus de croissance de nanoparticules dans le verre.

- On désigne par autodiffusion la diffusion en l'absence de gradient de potentiel chimique.
- La diffusion dans un gradient de potentiel chimique porte, lui, le nom de diffusion chimique.

D'une manière générale, les coefficients de diffusion suivent la relation d'Arrhénius :

$$\tilde{D} = \tilde{D}_0 \exp \left(-\frac{E}{RT} \right) \quad (1)$$

Où E est l'énergie d'activation, \tilde{D}_0 le facteur de fréquence et R la constante des gaz parfaits.

Les modèles de diffusion dans les verres s'efforcent de calculer l'énergie d'activation moyenne E qui varie en fonction de la nature de l'élément diffusant et de ses interactions avec le milieu environnant. Le dopage du verre par des ions métalliques et la croissance de nanoparticules à partir de ces ions sont des processus qui nécessitent l'apport de l'énergie nécessaire au franchissement de cette énergie d'activation.

2.1.2 Mécanismes de la diffusion

Les mécanismes de diffusion diffèrent selon la nature du milieu (solide, liquide, gaz), de sa composition, mais aussi des liaisons qui interviennent dans ce milieu. Dans les milieux visqueux ou liquides, ce mécanisme a été très bien décrit. Nous allons nous intéresser plus particulièrement au cas des solides.

Bien qu'étant formés d'un arrangement régulier d'atomes, les solides cristallins présentent des défauts dans leurs structures. La diffusion dans les cristaux se produit généralement sous l'effet de l'agitation thermique à travers ces défauts qui sont généralement constitués des sites interstitiels ou lacunaires du réseau [10]. Les défauts dans les cristaux étant bien identifiés, les mécanismes de sauts entre les sites sont donc facilement prévisibles et connus.

La transposition du mécanisme précédent à la diffusion dans les verres reste à établir, mais des modèles de défauts qui supposent uniquement l'existence de l'ordre à courte distance semblent pouvoir être établis par des résultats expérimentaux de spectroscopie [4]. Ces résultats montrent en effet que le mécanisme de diffusion dans les verres obéit également à la relation (1). Cependant à la différence des solides cristallins, E est une énergie moyenne car la hauteur des barrières de potentiel entre deux minima n'est pas identique d'un saut à l'autre.

2.1.3 Profil de concentration lors de la diffusion

Par analogie avec la conduction de la chaleur dans les solides, Fick a exprimé la loi de transfert par diffusion par la relation :

$$J = -D \frac{\partial c}{\partial x} \quad (2)$$

Où J est le flux suivant la direction x de l'espèce diffusante (c'est à dire la quantité transportée par unité de temps et par unité de section), c la concentration et D le coefficient de diffusion.

Pour établir les variations de concentration avec le temps, on applique l'équation de continuité :

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \frac{\partial(-J)}{\partial x} = \frac{\partial}{\partial x} \left(D \frac{\partial c}{\partial x} \right) \quad (3)$$

La distribution de l'espèce diffusante est donnée par la solution de cette équation en tenant compte des conditions initiales et des conditions aux limites appropriées. Ces conditions dépendent de la source de l'élément diffusant. La figure 6 montre des exemples d'évolution de profils de diffusion obtenue par la résolution de l'équation de Fick pour :

- a) une source plane instantanée, qui correspond pratiquement à l'application d'une couche mince contenant une concentration c_0 de la substance diffusante sur une face plane d'un solide. C'est le cas du poling thermique étudié au paragraphe 4.2 de ce chapitre.
- b) une source constante, qui correspond pratiquement à l'immersion du solide dans un bain agité contenant la substance diffusante. C'est le cas par exemple du bain de sels fondus lors de l'échange ionique que nous verrons dans le paragraphe 4.1 de ce chapitre.
- c) le cas de l'interdiffusion : le coefficient d'interdiffusion est trouvé par la méthode classique de Boltzmann-Matano.

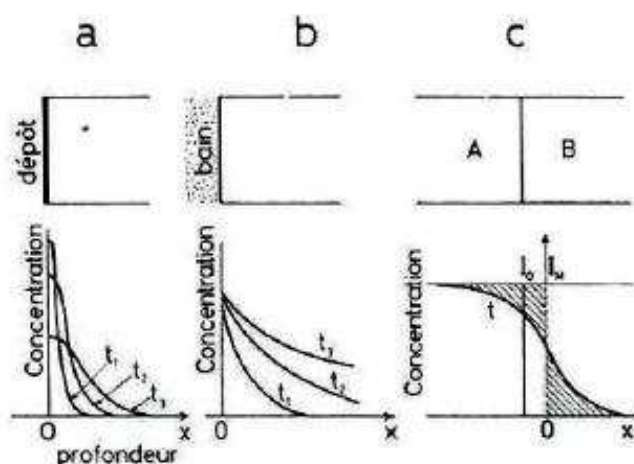


Figure 6 : types d'expériences de diffusion et évolution des profils de diffusion correspondant à : a) source plane instantanée ; b) source constante ; c) interdiffusion. I_M indique la position de la source de MATANO).

2.1.4 Diffusion de certains éléments rentrant dans la composition des verres soda-lime

Les propriétés de diffusion varient en fonction de la composition mais aussi de l'histoire du verre. Cette section nous permet de passer certains éléments intéressants contenus dans les verres soda-lime en fonction de leur diffusivité (mobilité).

Il faut noter que les cations Si^{4+} (formateur de réseau) ne diffusent quasiment pas dans les gammes de températures inférieures à la température T_g du verre. On pourra donc considérer le silicium comme immobile en dessous de cette température.

Quant à l'oxygène, très peu de données sont disponibles et son mécanisme de diffusion dans le réseau vitreux reste très incertain. Les données disponibles dans la littérature montrent qu'il possède une énergie d'activation plus faible lorsqu'il est sous sa forme moléculaire par rapport à l'oxygène du réseau. Sa constante de diffusion sous forme ionique O^{2-} a été étudiée par Terai *et al* [11] pour un verre dont la composition est proche de la notre (72% de SiO_2 , 16% de Na_2O et 12% de CaO). Ce qu'il faut retenir, c'est que l'oxygène est très peu mobile dans le verre pour des températures inférieures à T_g .

Précédemment, il a été indiqué que l'addition d'oxydes alcalins modificateurs de réseau à SiO_2 entraînait un effet de dépolymérisation du réseau avec apparition des oxygènes non pontants (NBO), ce qui a pour conséquence, l'augmentation de la mobilité des cations alcalins. Rüssel [12] présente (figure 7) l'étude de la diffusion de certains ions dans un verre soda-lime avec une composition proche de celle des verres utilisés dans les travaux de cette thèse. Un renseignement essentiel fourni par cette courbe est que plus un ion est gros et chargé, plus sa constante de diffusion est faible. Dans le cas des verres d'oxydes, les cations modificateurs (plus légers et moins chargés) sont donc les plus mobiles. Ce sont eux qui régissent les propriétés électriques dans les verres soda-lime que nous verrons au paragraphe 2.3.

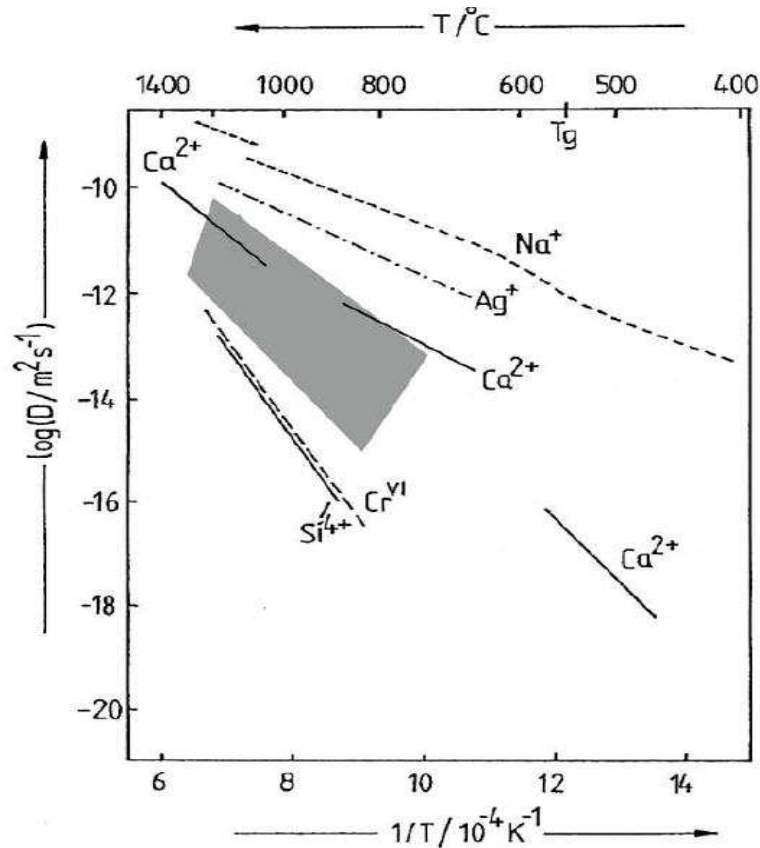


Figure 7 : coefficient de diffusion de quelques ions en fonction de la température dans un verre soda-lime.

Comme nous l'évoquions dans le paragraphe 1.2, les verres soda-lime utilisés sont refroidis sur de l'étain lors de leur fabrication et contiennent donc une face contaminée par l'étain. Récemment, des études ont été faites pour déterminer l'effet de la présence de l'étain sur la diffusivité de l'oxygène et de l'argent dans les verres soda-lime [13]. Il a été montré que la présence de l'étain a une influence notable sur la diffusivité de l'oxygène et de l'argent, par conséquent sur la croissance de nanoparticules d'argent. C'est pourquoi dans toutes les manipulations que nous avons effectuées, seule la face ne contenant pas l'étain a été traitée.

2.2 Propriétés d'oxydoréduction dans les verres d'oxydes

Grâce à l'oxygène qui peut supporter des variations importantes de son état de charge effectif, les éléments constitutifs du verre peuvent être sous différents états redox et ce, même à des températures inférieures à T_g . Les phénomènes d'oxydoréduction concernent aussi bien l'élaboration du verre que ses propriétés. Le rôle de l'oxydoréduction dans l'élaboration du verre ne sera pas abordé ici, le lecteur intéressé pourra se rapporter à l'article de Chopin et al. [14] par exemple. En dehors de cet aspect, la principale propriété du verre concernée par l'oxydoréduction est sa coloration. Sans entrer dans les détails, notons que ce mécanisme de coloration est lié à l'état d'oxydation de certains éléments contenus dans le verre (généralement des ions ou particules métalliques). Les nanoparticules métalliques comme l'argent, l'or ou le cuivre sont les principaux éléments utilisés pour la coloration des verres. Cette coloration est liée à l'absorption plasmon dans le visible des nanoparticules incluses dans le verre. Nous reviendrons plus en détail sur cette notion

d'absorption plasmon dans le paragraphe 3. Les procédés expérimentaux employés ou à l'étude pour la formation de nanoparticules dans les verres seront également présentés ultérieurement (voir chapitre 2). On peut tout de même d'ores et déjà indiquer que la plupart de ces procédés comportent une étape d'introduction du métal sous forme ionique dans le verre (cette étape peut se faire pendant ou après la fabrication du verre). Ensuite, grâce à l'oxydoréduction dans les verres et en appliquant un traitement approprié, ces ions sont réduits avant le processus ultérieur de croissance. Concrètement, l'importance de l'oxydoréduction sur le plan des propriétés d'usage du verre, en particulier sur le processus de l'échange ionique purement thermique à l'argent et sur celui de la germination/croissance de nanoparticules dans le verre, peut s'expliquer comme suit :

L'équilibre redox d'un ion métallique dans le verre est obtenu en sommant les deux demi-équations redox du couple redox métallique susceptible de se former et celui de l'oxygène qui est l'élément le plus électronégatif (réservoir de charges négatives) dans le verre [15].



La plupart des atomes d'oxygène présents dans les verres d'oxydes entretiennent des liaisons ioniques avec les atomes du réseau. Les techniques de croissance des nanoparticules dans les verres consistent à casser ces liaisons pour fournir suffisamment d'électrons nécessaires à la réduction des ions métalliques préalablement introduits.

Pour finir, notons qu'une atmosphère oxydante (dans l'oxygène) ou réductrice (dans l'hydrogène) donne des équilibres redox différents, par conséquent, des phénomènes différents lors des traitements des verres. Nous avons par exemple montré l'influence positive d'une atmosphère oxydante lors de la croissance de nanoparticules via notre technique, alors que la méthode de recuit thermique (Voir paragraphe 1.2.1 du chapitre 2) requiert, elle, une atmosphère réductrice par la présence d'hydrogène.

2.3 Propriétés électriques des verres

A la vue de l'étendue de ce sujet, nous n'évoquerons ici que certaines caractéristiques essentielles qui rentrent dans le cadre des travaux que nous avons réalisés dans cette thèse.

Rappelons tout d'abord que la conductivité électrique σ dans un matériau quelconque est définie par la relation :

$$\vec{j} = \sigma \vec{E} \quad (6)$$

Où $\|\vec{j}\|$ et $\|\vec{E}\|$ sont respectivement la densité de courant et le champ électrique appliqué.

Les propriétés électriques des verres sont intimement liées aux propriétés de diffusivité. La conduction dans la plupart des verres d'oxydes a été expérimentalement prouvée comme étant exclusivement ionique, précisément cationique. Dans les verres d'oxydes contenant des ions alcalins (Na^{+}) tels que les verres soda-lime, la conduction se fait prioritairement par le cation alcalin Na^{+} [16]

qui est l'élément le plus mobile (voir paragraphe 2.1.4). Cependant quelle que soit la nature de l'ion qui permet la conduction, celle-ci obéit à la loi d'Arrhenius :

$$\sigma = \sigma_0 \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \quad (7)$$

Où σ_0 est la conductivité extrapolée à température infinie.

On remarque que la conductivité varie donc comme la diffusivité.

D'autre part la conductivité σ associée à un porteur peut s'exprimer également en fonction de la mobilité μ de ce dernier, à travers la relation :

$$\sigma = nq\mu \quad (8)$$

Où n désigne le nombre de porteurs de charge par unité de volume et q leur charge.

A température ambiante, les verres sont des isolants types. Chauffés, leur conductivité peut augmenter très fortement. Par exemple, les verres soda-lime ont une conductivité à 20°C de l'ordre de 10^{-9} à $10^{-8} \Omega^{-1}\text{m}^{-1}$. Celle-ci peut être multipliée par un facteur 10^{19} vers 1200°C. Elle dépend donc fortement de la température du verre. La conductivité des verres dépend également de leur nature (composition). L'influence de la teneur en modificateur de réseau sur la conduction est montrée sur la figure 8. Ces mesures ont été faites à température ambiante (25°C). Comme on le constate sur cette figure, plus la quantité en éléments modificateurs (ici Li^+) augmente, plus la conductivité du verre augmente. Pour plus de détails sur l'influence de la composition des verres sur leur propriété de conduction, se rapporter à l'article de Souquet [17].

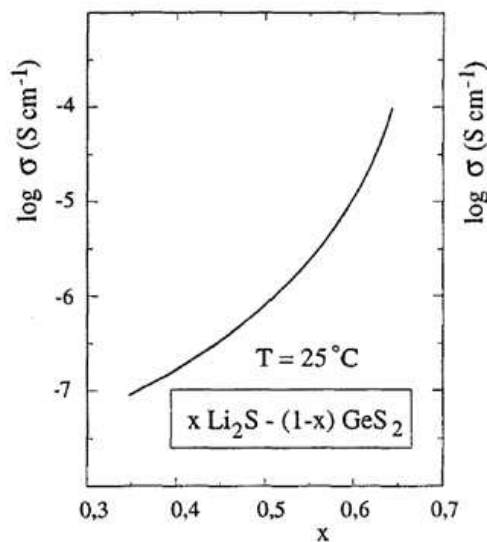


Figure 8 : influence de la teneur en modificateur sur la conduction d'un verre. Ici la conductivité est exprimée en Siemens par centimètre (d'après [17]).

2.4 Propriétés optiques des verres

Ce qui fait du verre un matériau unique d'intérêt particulier, ce sont sans doute ses propriétés optiques. Une caractéristique optique fondamentale des verres, de laquelle découlent d'autres

propriétés intéressantes telles que la transmission et la réflexion, est l'indice de réfraction. Ce dernier s'écrit :

$$n^* = n + ik \quad (9)$$

La partie réelle n est l'indice de réfraction traduisant la dispersion dans le verre et la partie imaginaire k , le coefficient d'extinction prenant en compte l'atténuation dans le verre. L'indice de réfraction complexe n^* est lié à la permittivité relative complexe $\epsilon^* = \epsilon' + i\epsilon''$ via la relation :

$$n^{*2} = \epsilon^* \quad (10)$$

Il vient :

$$\begin{cases} n^2 - k^2 = \epsilon' \\ 2nk = \epsilon'' \end{cases} \quad (11)$$

La différence d'indice entre deux milieux est la cause de la variation de direction et de vitesse de la lumière lorsqu'elle quitte le premier milieu pour le second. Les variations de l'indice de réfraction n et le coefficient d'extinction k en fonction de la longueur d'onde λ sont présentées dans la figure 9. Dans le domaine visible, l'indice de réfraction décroît de façon monotone en fonction de la longueur d'onde et k est négligeable, ce qui rend la plupart des verres d'oxydes quasiment transparents dans ce domaine. Une illustration de ceci est la dispersion de la lumière visible à travers le prisme.

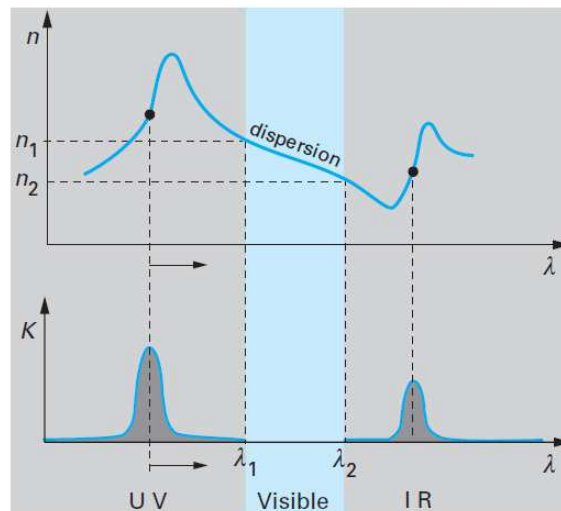


Figure 9 : variation de l'indice de réfraction n et de l'absorption k des verres d'oxydes en fonction de la longueur d'onde λ .

La plupart des utilisations des verres est liée à leur bonne transmission dans la partie « optique » (UV+Visible+Proche Infrarouge) du spectre. Cette transparence résulte à la fois de la nature des liaisons chimiques (à la fois ionique et covalente) qui assurent leur cohésion et de l'état amorphe qui en est d'ailleurs une conséquence. Les verres ne possèdent donc pas d'électrons libres qui absorbent ou émettent de l'énergie lumineuse. De plus comme ils ne sont pas cristallins, ils ne possèdent pas de surfaces internes telles que des joints de grains ou des trous d'une dimension proche des longueurs d'onde du rayonnement visible. Les caractérisations par la microscopie optique en transmission sont possibles grâce à cette transparence du verre dans le visible.

La loi de Beer-Lambert permet de définir la fraction de la lumière transmise par un matériau par rapport à la lumière incidente.

$$\frac{I}{I_0} = \exp(-\alpha x) \quad (12)$$

Avec I_0 l'intensité de la lumière incidente, I l'intensité de la lumière transmise et α le coefficient d'absorption et x l'épaisseur traversée.

Les verres soda-lime, contrairement aux verres de silice pure, sont opaques aux rayonnements UV. Cette différence est liée à l'intensité de la liaison des atomes d'oxygène. Dans la silice pure, la liaison Si-O, forte, ne donne pas d'absorption dans l'UV. Il n'en est pas de même pour la liaison Na-O plus faible dans les verres soda-lime. La forte absorption dans l'UV des verres soda-lime, avec les conséquences que cela entraîne, est la première raison du choix de ces matériaux pour l'incorporation d'ions et de particules métalliques.

La sensation de couleur, quand on observe un verre, est liée à l'absorption de certains éléments le constituant (les impuretés). La mesure de cette absorption se fait par la détermination du coefficient d'absorption qui est lié à k par la relation :

$$\alpha = \frac{4\pi}{\lambda} k \quad (13)$$

Dans la pratique, elle est généralement déduite de la loi de Beer-Lambert.

Une fraction de la lumière est toujours réfléchiée par le verre. Dans le cas où la lumière arrive sur le verre en incidence normale, cette fraction peut être calculée par la formule de Fresnel :

$$R = \frac{(n-1)^2 + k^2}{(n+1)^2 + k^2} \quad (14)$$

Dans le domaine du visible, k peut être négligé, d'où :

$$R = \left(\frac{n-1}{n+1} \right)^2 \quad (15)$$

Globalement les verres d'oxydes purs ou contenant uniquement des ions réfléchissent très peu la lumière (environ 5 %). Par contre, après croissance des nanoparticules métalliques à la surface, cette réflexion peut devenir très importante et assimilable parfois à celle du métal (cf. paragraphe 1.2.3.2.1 du chapitre 4). On peut la mesurer via un spectrophotomètre muni d'une sphère intégrante.

Il est intéressant de noter que les verres que nous avons utilisés présentent également une propriété optique cette fois gênante parfois pour certaines manipulations. Il s'agit de la fluorescence dans les longueurs d'onde UV et visibles. En effet, comme on le verra par la suite, elle ne facilite pas l'emploi de certaines techniques de caractérisation qui sont utilisées lors de nos travaux telles que la spectroscopie Raman. C'est donc une raison de plus pour éviter de travailler sur la face contenant de l'étain qui fluoresce intensément sous excitation UV.

2.5 Effets de l'irradiation laser sur le verre

Pour faire croître des nanoparticules dans les verres, nous avons employé la technique d'irradiation laser UV continue ($\lambda = 244 \text{ nm}$). Cette section permet de comprendre l'intérêt de cette technique pour la précipitation des nanoparticules dans un verre. Etant donné que nous n'avons pas trouvé de résultats dans la littérature sur l'interaction laser UV continu avec les verres, nous donnerons ici les résultats relatifs à l'interaction laser pulsée.

Plusieurs études ont été menées pour comprendre les mécanismes intervenant lors de l'irradiation par des impulsions laser sur la matière. La plupart des études existantes sont basées sur la théorie, les lecteurs intéressés peuvent trouver des résultats pertinents dans la thèse d'Espiau de Lamaestre [18] qui traite des effets d'irradiations par des ions, des électrons ou photons (UV, X, γ) sur les verres. Un résumé de ces théories est donné dans la thèse de Sanner [19] dans le cas des interactions lasers pulsés (nanoseconde (ns), picoseconde (ps), femtoseconde (fs)) sur les métaux et les diélectriques. Comme conclusion essentielle, retenons que ces irradiations provoquent pratiquement toutes la formation de défauts par la rupture de certaines liaisons présentes dans le verre. En plus de former ces défauts dans les verres, les impulsions ns provoquent généralement un effet thermique dans le matériau. Le retour à la température ambiante se fait au bout de quelques microsecondes pour les diélectriques et quelques nanosecondes pour les métaux. Les impulsions fs grâce à leur durée d'impulsion très faible (du même ordre de grandeur que la fréquence de vibration des matériaux) peuvent agir sur la structure moléculaire (rupture de liaison par exemple) sans nécessiter le chauffage du matériau. C'est pourquoi d'ailleurs ces lasers sont les plus utilisés parmi les lasers pulsés, notamment pour la réduction d'ions métalliques dans le verre ou le découpage de matériau. Un récapitulatif des mécanismes intervenants lors de l'interaction laser-matière est donné dans la figure 10.

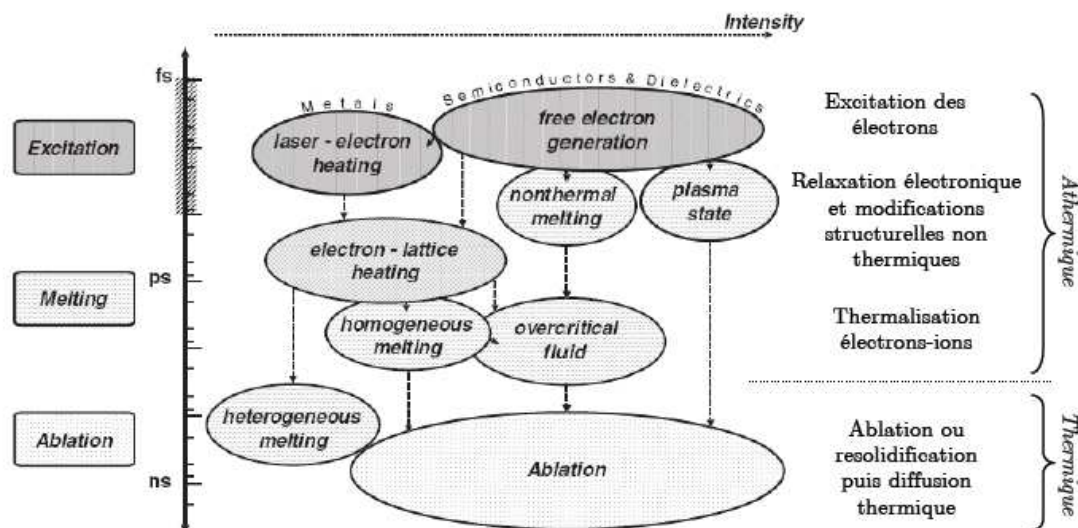


Figure 10 : résumé des mécanismes intervenant lors d'interaction laser-matière dans le cas d'irradiation laser pulsée. Les temps caractéristiques des phénomènes d'excitation, de modification structurale, d'ablation, sont donnés dans cette figure [19].

A ce jour, il n'y a pas encore à ma connaissance d'étude systématique sur l'interaction laser UV continu avec les verres d'oxydes. Néanmoins, nous savons que la zone d'interaction sera ici beaucoup plus large à cause de la durée d'insolation plus longue.

En outre, nous pouvons nous attendre à ce que quelle que soit la source d'irradiation, cette dernière entraîne la formation de défauts plus ou moins stables dans le verre lorsque l'énergie déposée est suffisante, notamment des centres d'électrons ou de trous. Ce qui aura pour effet la modification des conditions redox dans le verre. Pour les verres dopés avec des ions Ag^+ ou Au^{3+} , la réduction de ces derniers, en captant les électrons libérés, est alors non seulement possible mais plus favorable. Espiau de Lamaestre a montré que la concentration en nanoparticules formées augmente avec la densité d'énergie déposée [20]. Par ailleurs, l'ajout d'alcalins dans le verre favorise la formation d'un grand nombre de défauts du type NBO qui libèrent des électrons lorsqu'ils reçoivent une densité d'énergie suffisamment importante. Ces résultats confortent le choix du verre soda-lime qui possède une quantité importante de cations alcalins formateurs de réseau.

3. Résonance Plasmon de Surface des nanoparticules métalliques incluses dans un verre (RPS)

Les nanoparticules induites dans un diélectrique peuvent avoir des propriétés optiques linéaires et non-linéaires très intéressantes et considérablement différentes de celles des matériaux à l'état volumique. Quelques-unes de ces propriétés ont été citées dans l'introduction de cette thèse. Nous parlerons ici uniquement des propriétés optiques linéaires et particulièrement de l'absorption due à la RPS des nanoparticules métalliques dans un verre. Le lecteur intéressé par les propriétés optiques non linéaires peut se rapporter à la thèse de Lamarre, par exemple [21]. La RPS est sans doute la propriété optique la plus intéressante des nanoparticules métalliques. Elle est à la base de nombreuses applications des matériaux nanocomposites (métal/diélectrique), notamment de l'effet SERS qui est la première application visée dans cette thèse [22].

- Mais d'où vient cette propriété ? Dans les métaux massifs, l'excitation des électrons de conduction par un champ électromagnétique entraîne une relaxation (transition interbande des électrons). Autrement dit, dans le cas des métaux massifs, l'absorption est régie par la structure électronique dans le matériau. Lorsque ces métaux se présentent sous forme de particules de tailles très petites (de l'ordre de la longueur d'onde de la lumière excitatrice), l'interaction entraîne une oscillation collective des électrons de la bande de conduction. C'est ce phénomène qui est appelé résonance plasmon de surface. La figure 11 illustre ce comportement de nanoparticules d'argent (oscillateur) comparé à celui d'un film d'argent volumique (relaxateur) lors de l'absorption de la lumière.
- Comment la détermine-t-on ? La structure électronique des métaux massifs étant bien connue, il est très aisé de déterminer théoriquement leurs réponses aux sollicitations électromagnétiques. Lorsque ces métaux se trouvent sous forme de nanoparticules, leurs réponses optiques aux sollicitations électromagnétiques changent radicalement, comme

nous venons de le rappeler. Des phénomènes quantiques non significatifs dans le volume deviennent très importants. La constante diélectrique ϵ par exemple change notamment parce que le rapport entre la surface et le volume change. Les propriétés optiques qui en résultent sont souvent aisément mesurées, mais ne sont pas toujours très faciles à interpréter. Il est pourtant indispensable, si l'on veut tirer profit au maximum de ces matériaux, de pouvoir comprendre et prédire leurs propriétés optiques, notamment l'absorption plasmon, en fonction de leur nature, de leur concentration, du diélectrique qui les contient, etc. Dans cette perspective, l'étude des propriétés optiques linéaires des matériaux nanocomposites s'est amorcée il y a de cela plus d'un siècle avec, entre autre, les travaux de Maxwell-Garnett [23, 24] (1904-1906) et de Mie [25] (1908).

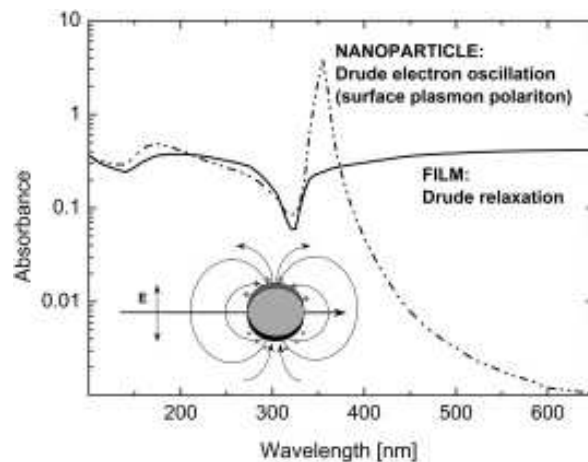


Figure 11 : spectre d'absorbance UV/Vis de nanoparticules d'argent comparé à celui d'une couche volumique d'argent.

Toutes les théories développées ont été initiées pour modéliser la RPS observée lors de l'absorption de la lumière par des matériaux nanocomposites. Dans les lignes qui suivent, nous allons donner très brièvement quelques éléments sur l'approximation quasi-statique, la théorie de Mie et la théorie de Maxwell-Garnett.

Toutefois, du fait du mode de croissance des nanoparticules via notre technique induisant une distribution (en taille et en forme) des nanoparticules dans le verre ainsi qu'un fort taux de remplissage, nous n'avons pas obtenu de résultat satisfaisant concernant les modélisations de l'absorption en utilisant les modèles que nous présentons ici. Néanmoins, ces modélisations théoriques nous ont été utiles lors de l'interprétation de nos résultats.

Pour les lecteurs intéressés par des informations supplémentaires sur les théories que nous présentons ici, ils peuvent se rapporter au livre de Bohren et al. [26] ou encore à celui très récent de Quinten et al. [27].

3.1 Modélisation de la RPS

3.1.1 Approximation quasi-statique

L'interaction d'une nanoparticule sphérique avec un champ électromagnétique de longueur d'onde λ peut être étudiée à partir de l'approximation quasi-statique, à condition que la taille de la

nanoparticule soit très inférieure à la longueur d'onde (rayon $\leq 0,01\lambda$). Dans ce cas, le problème se ramène à l'étude d'une particule dans un champ électrostatique. La sphère, considérée comme étant homogène et isotrope, est située dans un milieu environnant non absorbant de constante diélectrique ϵ_m . Elle peut être assimilée à un dipôle qui oscille en phase avec le champ incident. A un instant t , le champ électrique est constant sur la sphère : c'est l'approximation quasi-statique.

Dans le cas de nanoparticules dont la taille est inférieure à λ et dans le cadre de l'approximation quasi-statique, l'expression de la section efficace d'absorption C_{abs} est donnée par l'équation (16) [26] :

$$C_{abs} = \frac{9\omega f \epsilon_d^{\frac{3}{2}}}{c} \frac{\Im\{\epsilon_m\}}{(\Re\{\epsilon_m\} + 2\epsilon_d)^2 + (\Im\{\epsilon_m\})^2} \quad (16)$$

Où ω est la pulsation de résonance plasmon, f le facteur de remplissage, ϵ_m est la permittivité diélectrique de la sphère métallique et ϵ_d la permittivité diélectrique de la matrice.

Il faut noter ici que l'expression (16) est rigoureusement celle de la section efficace d'extinction (section efficace d'absorption + section efficace de diffusion). Cependant, dans le cas de nanoparticules dont la dimension est petite devant la longueur d'onde d'illumination, la section efficace de diffusion est négligeable, et la section efficace d'extinction est donc égale à la section efficace d'absorption [2].

La forme des nanoparticules modifie de manière significative leur réponse optique. Il est possible d'étendre ce résultat (équation 16) aux particules de forme ellipsoïdale (tiges, disques, sphéroïdes, ellipsoïdes, etc.) à la condition que l'on respecte toujours le critère lié à la taille des nanoparticules. Pour tenir compte de la forme des nanoparticules, un facteur géométrique de dépolarisation L_j , est introduit dans le calcul et on obtient l'équation finale (17) [26] :

$$C_{abs} = \frac{2\pi f \epsilon_d^{3/2}}{\lambda} \sum_{j=1}^3 \frac{\left(\frac{1}{L_j^2}\right) \Im\{\epsilon_m\}}{\left(\Re\{\epsilon_m\} + \frac{1-L_j}{L_j} \epsilon_d\right)^2 + (\Im\{\epsilon_m\})^2} \quad (17)$$

Où j désigne l'axe (x, y ou z).

Les facteurs géométriques de dépolarisation L_j , se calculent en effectuant l'intégration suivante :

$$L_j = \int_0^\infty \frac{a_1 a_2 a_3}{2(s+a_i^2)(s+a_1^2)^{1/2}(s+a_2^2)^{1/2}(s+a_3^2)^{1/2}} dS \quad (18)$$

Les lettres a_1, a_2 et a_3 désignent les axes de l'ellipsoïde et sont associées respectivement aux coordonnées x, y et z. La variable S est une variable d'intégration.

Pour une sphère, on peut aisément constater que $L_x = L_y = L_z = \frac{1}{3}$ et que l'on retrouve la solution pour une particule sphérique (équation 16). Des illustrations de cette théorie appliquée à des nanoparticules ellipsoïdales peuvent être trouvées dans l'article de Muskens et al. [28] dans le cadre d'une seule nanoparticule d'or ou d'argent.

Lorsque la taille des nanoparticules devient plus importante, l'approximation quasi-statique ne tient plus et il est nécessaire d'avoir une approche électrodynamique rigoureuse : c'est la théorie de Mie.

3.1.2 Théorie de Mie

Cette théorie est sans doute la plus largement utilisée pour prédire les propriétés optiques d'absorption des nanoparticules métalliques. Elle est basée sur la résolution des équations de Maxwell en géométrie sphérique pour obtenir la distribution du champ électromagnétique respectant les conditions de continuité à l'interface particule/milieu environnant. Mie a utilisé des développements multipolaires pour exprimer les champs électriques et magnétiques, permettant ainsi d'étudier des nanoparticules de taille variable pouvant aller du nanomètre jusqu'au millimètre [25].

Lorsque les nanoparticules étudiées possèdent une taille très inférieure à la longueur d'onde, seul le terme dipolaire intervient (on néglige les effets des modes d'ordre supérieur) et l'expression de la section efficace d'absorption est identique à celle obtenue lorsque l'on se place dans le cadre de l'approximation quasi-statique (équation (16)) [29]. En théorie, la solution de Mie ne permet de décrire que les propriétés de nanoparticules de forme sphérique de diamètre inférieure à 10 nm dans le visible ($\text{rayon} \leq 0,01\lambda$) [27, 29]. Cependant, Banerjee et al. [30] ont montré que l'approximation dipolaire de la théorie de Mie donnait des résultats satisfaisants dans le cas de nanoparticules d'argent jusqu'à des diamètres d'environ 20 nm en induisant une distribution en taille des nanoparticules (voir figure 12).

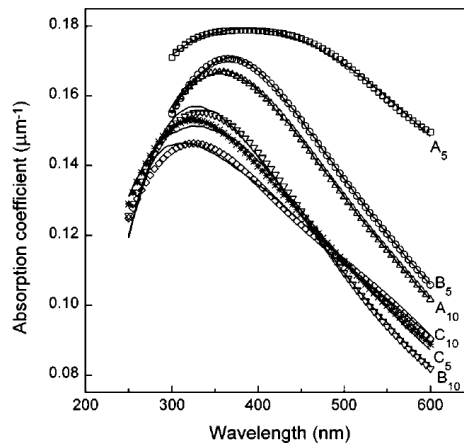


Figure 12 : coefficient d'absorption pour différents échantillons nanocomposites constitués de nanoparticules d'argent. Les traits pleins correspondent aux expérimentations et les symboles aux calculs. D'après Banerjee [30].

Dans le cas de nanoparticules plus grosses, il est nécessaire de tenir compte de l'aspect multipolaire du champ. Sönnichsen et al. rapportent une bonne adéquation théorie/expérimentation pour des nanoparticules d'or dont la taille varie entre 20 et 150 nm [31].

La limitation essentielle de la théorie de Mie est la non prise en compte de l'interaction entre particules voisines. Ainsi, l'utilisation de la théorie de Mie est réservée aux cas où la distance entre particules est suffisamment grande (faible facteur de remplissage f). En pratique, Russell et al. ont obtenu des résultats satisfaisants pour des nanoparticules d'argent de tailles comprises entre 40 et

70 nm et pour un facteur de remplissage de 20 % [32] (voir figure 13). L'augmentation en taille des nanoparticules d'argent conduit à l'apparition d'un second pic de résonance aux faibles longueurs d'onde associé au quadrupole électrique ($n = 2$ dans la théorie de Mie).

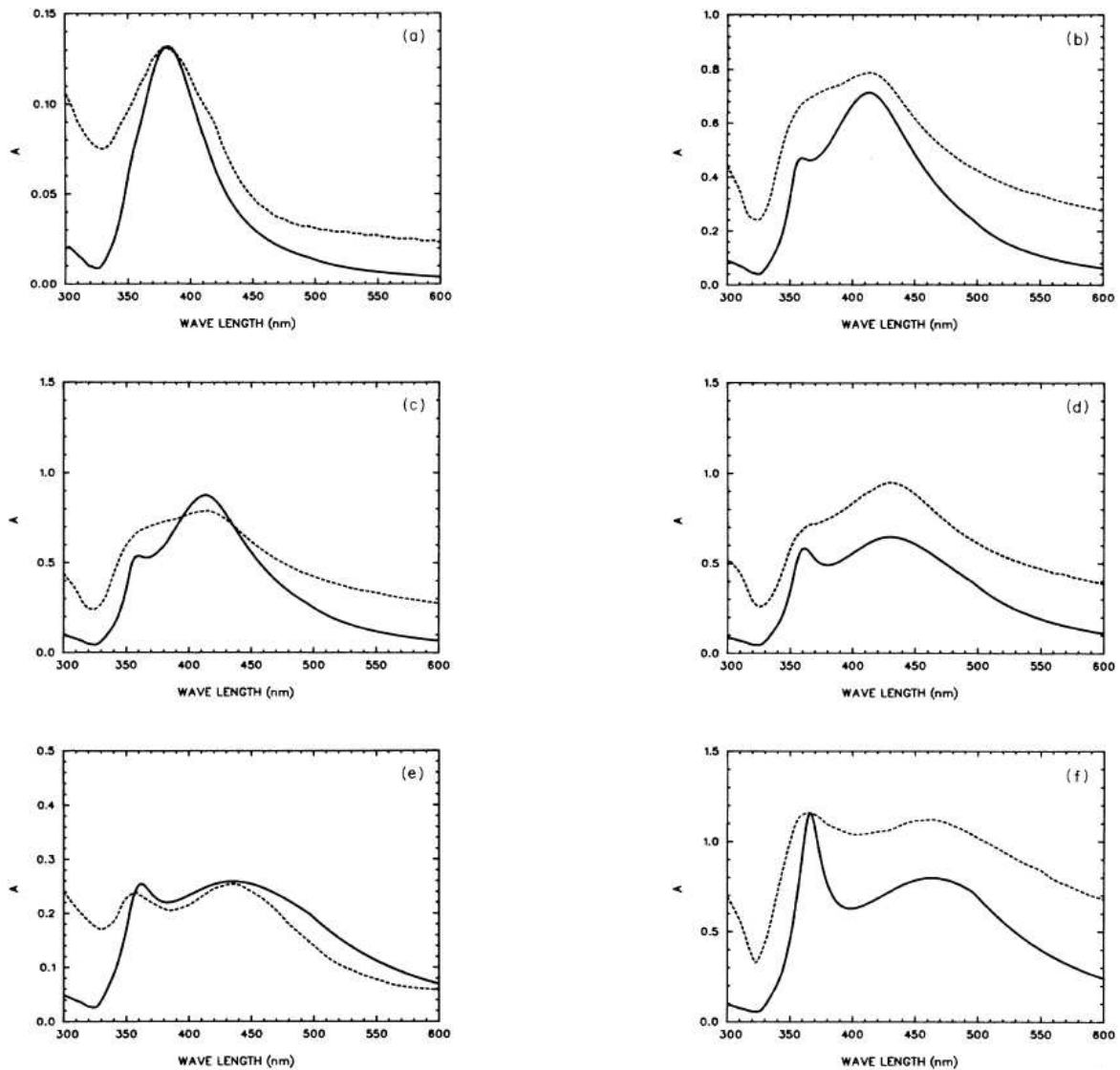


Figure 13 : spectre d'absorbance d'échantillons contenant des nanoparticules d'argent de rayon : a) 40 nm, b) 55.5 nm, c) 59 nm, d) 62 nm, e) 63.5 nm et f) 70 nm. Les traits pleins correspondent aux spectres expérimentaux, les pointillés aux calculs. D'après Russell et al. [32].

Le milieu nanostructuré peut être vu également comme un milieu constitué d'inclusions sphériques m (les nanoparticules) dans une matrice d (le milieu environnant). Pourvu que les inhomogénéités soient de taille beaucoup plus petites que la longueur d'onde de la lumière utilisée, il est possible de représenter le milieu inhomogène par un milieu homogène équivalent appelé milieu effectif. Une des théories les plus simples basées sur ce modèle est la théorie de Maxwell-Garnett.

3.1.3 Théorie de Maxwell-Garnett

Selon l'approche de Maxwell-Garnett [24], le milieu est considéré comme un milieu homogène de permittivité ϵ_{eff} prenant en compte à la fois les propriétés diélectriques des nanoparticules

sphériques et du diélectrique constituant le milieu environnant. La permittivité effective ϵ_{eff} est donnée en fonction des permittivités de la matrice ϵ_d et de celle des particules ϵ_m par l'équation (19) :

$$\epsilon_{eff} = \epsilon_d \frac{(\epsilon_m + 2\epsilon_d) + 2f(\epsilon_m - \epsilon_d)}{(\epsilon_m + 2\epsilon_d) - f(\epsilon_m - \epsilon_d)} \quad (19)$$

Le coefficient d'absorption s'obtient ensuite à partir de l'équation (20) :

$$\alpha_{eff} = \frac{2\omega}{c} \Im\{\epsilon_{eff}\} \quad (20)$$

Dalacu et Martinu [33] ont examiné à travers la théorie de Maxwell-Garnett un matériau nanocomposite constitué de nanoparticules d'or (avec différentes tailles) dans la silice SiO_2 . En comparant les résultats obtenus via le calcul à ceux obtenus expérimentalement, ils montrèrent une bonne prédiction de la réponse optique des nanoparticules d'or dans la silice uniquement pour des particules de petites tailles (diamètres compris entre 10 et 20 nm), montrant bien la limitation de cette théorie quant à la taille des nanoparticules. Ils justifient l'utilisation de la théorie de Maxwell-Garnett plutôt que la théorie de Mie par le fait que la théorie de Maxwell-Garnett inclut une dépendance de la position de la résonance en fonction du facteur de remplissage, contrairement à la théorie de Mie, dépendance observée expérimentalement dans leurs échantillons.

Dans son livre [27], Michael Quinten présente des résultats (figure 14) de modélisation du coefficient d'absorption de nanoparticules d'argent dans un diélectrique d'indice $n=1,5$ en fonction du facteur de remplissage à travers l'approche de Maxwell-Garnett. Les valeurs prises par le facteur de remplissage sont : 0,001, 0,01, 0,1, 0,2, 0,3, 0,4 et 0,5. Les courbes obtenues montrent qu'au delà d'un facteur de remplissage de 10 %, les résultats obtenus ne sont plus réalistes car très différents des résultats expérimentaux attendus.

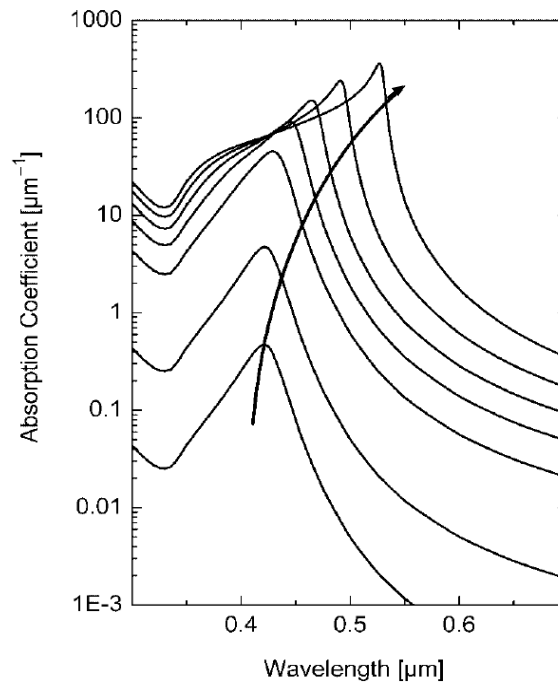


Figure 14 : évolution du coefficient d'absorption de nanoparticules d'argents dans un diélectrique d'indice de réfraction $n=1,5$, en fonction du facteur de remplissage [27].

La limitation essentielle de la théorie de Maxwell-Garnett, hormis la dimension des nanoparticules, est le fait que les nanoparticules doivent être bien séparées, sans formation d'agrégats.

3.2 Application de la RPS des nanoparticules métalliques à la détection SERS

Dans l'introduction de cette thèse, nous avons énuméré plusieurs applications potentielles des nanoparticules d'argent et d'or. Parmi toutes ces applications, l'effet SERS est l'une des plus importantes commercialement disponibles. Elle est basée sur la spectroscopie Raman (voir chapitre 3 pour le dispositif expérimental) pour la détection de molécules variées (biologiques, chimiques, ...). Les nanostructures métalliques ou semi-conductrices, enrobées dans un verre, en suspension ou en solution aqueuse, constituent des substrats prometteurs pour la détection SERS. Ce paragraphe a pour but de présenter une vue d'ensemble de la détection par effet SERS ainsi que quelques applications. Nous ferons un petit rappel historique de l'effet SERS. Ensuite, nous expliquerons le principe de l'effet SERS avant de présenter un exemple de détection d'espèces chimique via le SERS.

L'effet SERS a été découvert par hasard en 1977 par deux groupes de chercheurs travaillant indépendamment [3]. Etudiant l'adsorption de molécules sur des surfaces d'électrodes d'argent rugueuses, ils remarquèrent une amplification de la diffusion Raman de la molécule par un facteur 6. Depuis, des groupes de chercheurs ont commencé à exploiter l'intensification de la diffusion Raman pour étudier des molécules biologiques [22, 34, 35, 36]. Ainsi Cotton et al. démontrèrent très rapidement le grand potentiel pour l'étude de molécules biologiques faiblement concentrées via le SERS [37]. Leurs travaux permirent de montrer que des molécules de cytochrome C et de myoglobine peuvent être adsorbées sur des électrodes d'argent rugueuses et qu'un spectre Raman (SERS) pourrait être acquis.

Si l'effet SERS est aujourd'hui prouvé comme moyen de détection de certaines molécules biologiques ou chimiques, cette technique est loin d'avoir livrée toutes ses potentialités. De nombreux travaux de recherche sont en cours pour fabriquer des substrats SERS plus robustes, ayant des seuils de détection très bas, des réponses rapides, une grande sélectivité avec des coûts relativement peu élevés.

Aujourd'hui, les nanoparticules d'argent et d'or sont les plus communément utilisées pour le SERS. Les dimensions requises pour une meilleure détection sont relativement grandes, entre 40 et 100 nm de diamètre. Pour atteindre les tailles requises pour les applications de détection SERS, les substrats développés jusqu'à présent le sont quasiment tous par voie chimique (colloïdes en solution, sol-gel, réduction de sels métalliques, etc.). Des moyens physiques tels que l'évaporation/condensation sont également envisagés [38, 39]. Très peu d'études ont été réalisées sur la fabrication de substrats SERS par les méthodes physiques d'irradiation laser. Les rares procédés qui existent sont des méthodes indirectes consistant en l'ablation laser [40]. La méthode que nous avons développée dans cette thèse est quasiment le seul moyen physique permettant la croissance direct de nanoparticules métalliques dans une matrice solide (ici le verre) avec possibilité d'atteindre les tailles requises pour

les applications SERS. Les tests réalisés que nous développerons dans le chapitre 5 prouvent l'efficacité de nos substrats dans le cadre de la détection SERS.

Rappelons que, lorsque des photons entrent en collision avec une molécule, ils sont diffusés, et, dépendant de leur interaction avec le mode vibrationnel de la molécule, leurs fréquences peuvent être soit décalées (diffusion inélastique) comme montré dans la figure 15a ou non (diffusion élastique). La majeure partie des photons incidents est diffusée élastiquement, seule une fraction très infime de ces photons interagit avec le mode vibrationnel de la molécule et est décalée en fréquence : c'est ce phénomène qui est appelé diffusion Raman. Le diagramme des niveaux d'énergie est montré dans la figure 15b.

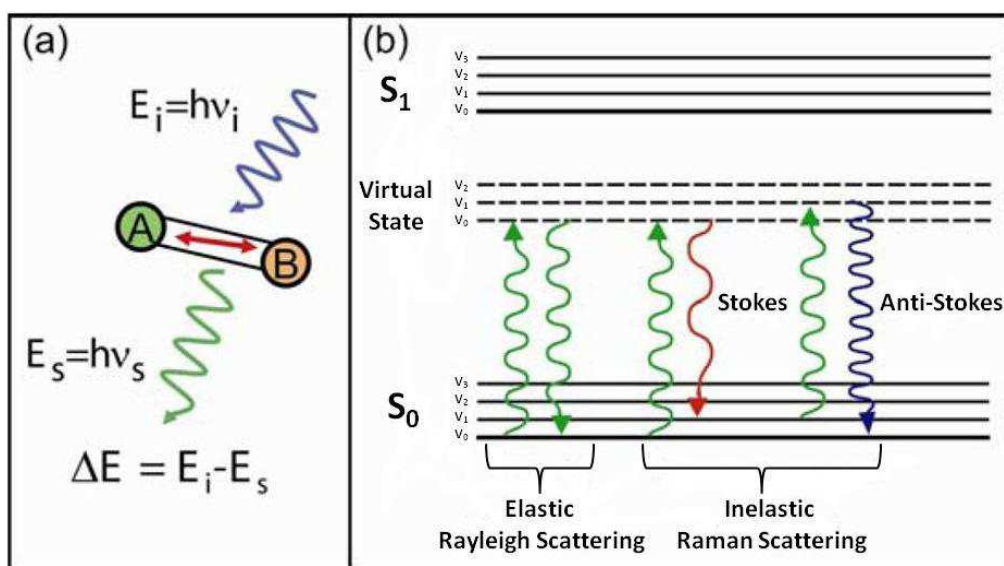


Figure 15 : (a) illustration schématique du phénomène de diffusion Raman. (b) diagramme de niveau d'énergie du processus de diffusion Raman : Les photons incidents peuvent être diffusés et avoir leur fréquence décalée par rapport à la fréquence de vibration de la molécule (c'est la diffusion Raman); mais la plupart des photons incidents sont diffusés de manière élastique et restent donc inchangés en fréquence ; lors de leur interaction avec le mode vibrationnel de la molécule, les photons diffusés inélastiquement (diffusion Raman) peuvent avoir leur fréquence décalée vers les faibles énergies (diffusion Stokes) ou vers les hautes énergies (diffusion anti-stokes) [3].

Lorsque le décalage est fait vers les hautes fréquences, on parle de diffusion anti-Stokes ; et inversement, lorsqu'il s'agit d'un décalage vers les faibles fréquences, on parle de diffusion Stokes. Ces décalages ne dépendent pas de la longueur d'onde d'excitation mais uniquement de la molécule sondée, ce qui rend possible l'analyse chimique d'un échantillon à partir de son spectre Raman. Il faut tout de même noter que toutes les molécules ne sont pas actives en Raman.

La limitation majeure de la spectroscopie Raman conventionnelle pour des applications de type détection est sa très faible sensibilité. Une amplification de ce signal Raman est nécessaire pour des applications pratiques. Pour amplifier le signal Raman, une technique souvent employée est l'effet SERS. Dans ce cas la molécule à détecter est déposée sur une surface constituée de nanostructures métalliques, typiquement des nanostructures semi-conductrices ou métalliques telles l'or et l'argent, qui permettent une amplification de l'intensité du signal Raman observé, par plusieurs ordres de grandeur.

En l'absence des nanostructures, les spectres Raman mesurés directement sur les molécules à détecter sont appelés dans la littérature, le « no-SERS ». Le SERS est donc l'amplification du signal Raman du fait de l'adsorption de la molécule à détecter sur des nanostructures métalliques ou semi-conductrices. Cet effet SERS a été attribué à deux mécanismes : une amplification électromagnétique (multiplication par un facteur de l'ordre de 10^6) résultant des plasmons de surface et une amplification chimique (augmentation de l'intensité par un facteur 2). Le plasmon de surface est donc le facteur le plus influent sur la diffusion Raman. C'est pourquoi les nanostructures métalliques notamment d'argent et d'or ayant leur résonance plasmon dans le visible sont très prisées dans ce domaine. Sur la figure 16, nous donnons un exemple d'effet Raman exalté d'une molécule de rhodamine R6G adsorbée à la surface de nanoparticules d'argent (courbe a) par rapport au spectre Raman de la molécule seule déposée sur un substrat de verre vierge (courbe b). Rappelons que la rhodamine R6G est une molécule standard fréquemment choisie comme molécule-test pour évaluer l'efficacité de détection par effet SERS des substrats.

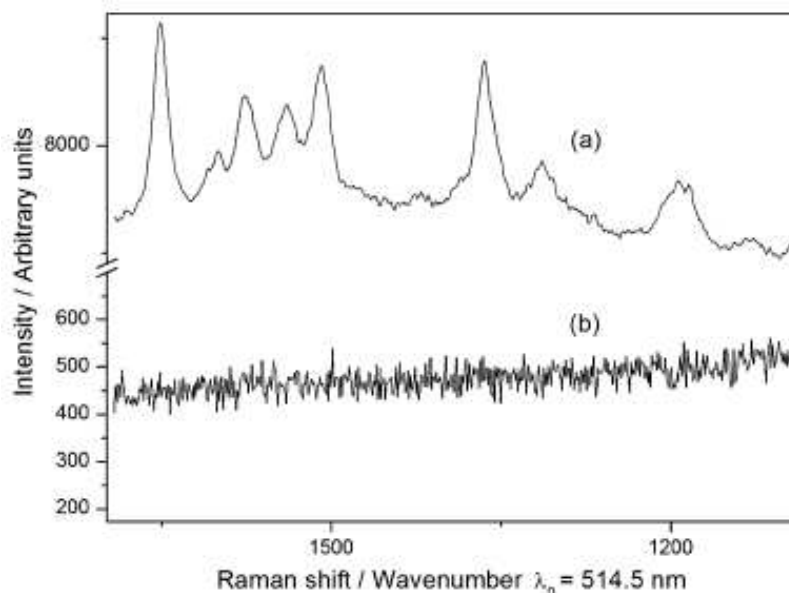


Figure 16 : spectre Raman de la rhodamine R6G, (a) adsorbée à la surface de verres contenant des nanoparticules d'argent (SERS) et (b) de la molécule de R6G seule (no-SERS). D'après [35].

L'influence de la taille, de la configuration, de la concentration, de la rugosité, de la nature ... des nanostructures pour obtenir un meilleur substrat senseur sont entre autre les points essentiels des recherches en cours. Liu et Tang par exemple, ont étudié l'influence de la structuration (l'agencement) 1, 2 ou 3D de nanoparticules d'or ou d'argent sur l'efficacité de la détection SERS [22]. Chen et al ont montré l'influence de la concentration (facteur de remplissage) sur la performance des substrats SERS [34]. L'importance de la rugosité de surface sur l'optimisation de l'effet SERS a par ailleurs été démontrée par Yang et al [36].

4. Mécanismes physico-chimiques de dopage (Ag^+ et Au^{3+}) du verre

La croissance des nanoparticules métalliques dans les verres de silice est généralement précédée par l'incorporation des ions correspondants dans la matrice vitreuse. Avant d'aborder les méthodes de croissance, nous allons décrire les moyens permettant d'introduire les ions métalliques dans le verre. Par souci de simplification, cette incorporation d'ions métalliques dans le verre sera désignée par le terme « dopage » emprunté à la microélectronique. Le processus du dopage peut s'effectuer soit *in situ* lors de l'élaboration du verre ou après son élaboration.

Historiquement, l'incorporation d'ions métalliques dans le verre se faisait pendant son élaboration. De nos jours, cette technique est toujours utilisée pour doper les verres à haute teneur en silice [41]. Les concentrations en ions métalliques restent cependant très faibles. Cette limitation est liée aux conditions de vitrification qui voudraient que le verre, pour se former, n'accepte qu'une proportion bien définie (quelques %) d'impuretés (cf. paragraphe 1.5), ce qui ne favorise pas la croissance de « grosses » nanoparticules lors des traitements ultérieurs et ce, quelle que soit la méthode utilisée.

On peut également indure les dopants dans le verre après son élaboration, le plus souvent par échange ionique dans des verres soda-lime. Contrairement au dopage réalisé pendant l'élaboration du verre, il est possible dans le cas des ions Ag^+ , d'introduire une « très grande » concentration d'ions métalliques dans le verre. Les verres soda-lime se prêtent bien à l'échange d'ions grâce à la présence d'éléments alcalins en leur sein. Cette technique de dopage post fabrication du verre a été celle employée lors de cette thèse car elle permet d'avoir les concentrations requises d'ions métalliques dans le verre pour leur transformation en nanoparticules par le procédé laser que nous avons utilisé. Le dopage post-fabrication du verre peut se faire suivant deux techniques : l'échange ionique purement thermique ou le poling thermique. Cette dernière technique a été employée lors de cette thèse pour introduire l'or dans le verre, tandis que pour l'argent, nous avons utilisé l'échange ionique purement thermique.

Par ces deux techniques de dopage (échange ionique et poling thermique), il est possible d'introduire la quasi-totalité des ions métalliques dans le verre. Néanmoins, dans le cadre de cette thèse, nous nous sommes intéressés uniquement aux dopages par les ions Ag^+ et Au^{3+} . C'est pourquoi dans la suite, nous nous baserons sur les résultats relatifs au dopage de ces deux espèces ioniques. Les protocoles expérimentaux des deux techniques de dopage étant décrits dans le chapitre 3.

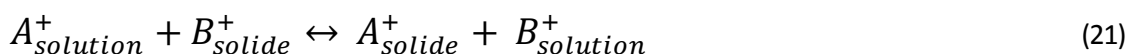
4.1 Echange ionique

L'échange ionique est une technique qui date de l'antiquité puisque nous savons que les égyptiens l'utilisaient déjà pour la coloration de verres. Mais on peut estimer la découverte du procédé d'échange ionique vers le milieu de XIX^e siècle : Thompson et Way [42] remarquèrent que du sulfate d'ammonium, après percolation à travers un tube rempli de terre, se transformait en sulfate de calcium. Les ions ammonium ont donc été échangés contre des ions calcium contenus dans la terre.

Concrètement la terre a retenu les ions ammonium et les a échangés contre les ions calcium. Le procédé de l'échange ionique a ainsi été défini comme suit :

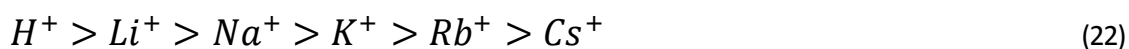
« L'échange d'ions est un procédé dans lequel les ions d'une certaine charge contenus dans une solution (par exemple des cations A^+) sont éliminés de cette solution par adsorption sur un matériau solide (l'échangeur d'ions), pour être remplacés par une quantité équivalente d'autres ions de même charge B^+ émis par le solide. Les ions de charge opposée ne sont pas affectés »[42].

Les réactions d'échange d'ions sont réversibles et sélectives :



En toute rigueur, ce processus n'est donc pas un dopage si on se réfère au sens donné à ce terme par la microélectronique, puisqu'il s'agit ici d'une substitution. La technique de l'échange ionique est aujourd'hui très bien connue et a fait ses preuves par exemple dans la dépollution des eaux mais ce qui nous intéresse, c'est l'utilisation relativement récente de cette technique dans la modification des propriétés du verre à travers l'incorporation d'ions métalliques. Dans ce cas, le verre représente le milieu échangeur. Les inclusions sont choisies en fonction de leurs propriétés pour donner une ou des fonctions bien définies au substrat formé. Ainsi l'échange ionique dans le verre s'est avéré très utile notamment pour la variation de l'indice de réfraction, l'augmentation de la résistivité de surface du verre (généralement par substitution du sodium par le potassium) ou la fabrication de guides d'ondes plans (incorporation d'ions Ag^+ par exemple). Cette dernière application a connu un développement important au cours des dernières décennies [43, 44, 45]. Mais une des applications, et non des moindres aujourd'hui, de l'échange ionique dans le verre est son utilisation comme étape intermédiaire à la formation de nanoparticules.

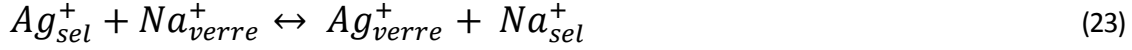
Le mécanisme régissant l'échange ionique dans le verre est bien expliqué aujourd'hui dans la littérature [2, 46, 47]. Seuls quelques éléments importants de cette technique seront rappelés. Il est important de noter que les inclusions sont choisies en fonction des applications visées. Grâce à leur grande diffusivité dans le verre (voir 2.1.4), seuls les cations alcalins participent au processus d'échange ionique et cela suivant la règle de sélectivité ci-dessous :



Concrètement cela signifie que si l'hydrogène est présent dans le verre, c'est lui qui sera remplacé par le dopant en premier lieu. Si non, c'est le lithium, etc. Dans les verres soda-lime que nous avons utilisés (il n'y a pas de H^+ , ni de Li^+), le sodium est l'élément le plus mobile et sera donc préférentiellement échangé avec le dopant. Quaranta et al. [48] ont indiqué que la concentration au départ d'oxyde de sodium Na_2O dans le verre doit être supérieure à 10 % pour qu'une quantité suffisante de dopant puisse pénétrer dans le verre, et qu'il y ait possibilité de modifier ensuite les propriétés physiques de surface. Les verres soda-lime remplissent quasiment tous cette condition.

Grâce à leurs propriétés optiques et électriques particulièrement intéressantes, et à la possibilité de les inclure dans le verre sans modifier la nature vitreuse de ce dernier (voir paragraphe 1.5), les inclusions sont très souvent issues des métaux de transition. Toutefois ces inclusions doivent avoir le même degré d'oxydation que l'alcalin du verre susceptible d'être remplacé. Les dopants sont souvent

monovalents puisque tous les alcalins susceptibles de céder leur place le sont. Les inclusions sont apportées sous forme de sels fondus. Dans le cas particulier des ions Ag^+ qui nous intéressent, ils proviennent généralement d'une solution de sel fondu d' $AgNO_3$. L'équation (21) s'écrit donc comme suit :



Dans la pratique, l'échange ionique à l'argent se fait en immergeant la lame de verre soda-lime dans un bain de sels fondus d' $AgNO_3$ et de $NaNO_3$ en proportion bien définie. Après échange, la somme des ions Ag^+ et Na^+ est relativement stable avec une légère augmentation en surface du verre [2]. La température de transition vitreuse du verre T_g et la fraction en argent $y = Ag/(Ag+Na)$ sont les paramètres clés permettant de choisir la température de l'échange ionique : $T_{fusion\ du\ sel} < T_{échange\ ionique} < T_{g\ verre}$. L'échange ionique se fait donc toujours à une température inférieure à T_g .

Il est établi que l'indice du verre est une fonction croissante (quasi-linéaire) de la teneur en oxyde d'argent [46]. La polarisabilité électronique de l'argent étant plus importante que celle du sodium, la substitution du sodium par l'argent est à l'origine d'une augmentation de l'indice de réfraction du verre.

Théoriquement, l'échange ionique est régi par le processus d'interdiffusion [2]. Seul un bref rappel en est fait ici.

4.1.1 Théorie et modélisation de l'échange ionique

Beaucoup de travaux ont été consacrés ces dernières décennies à l'étude de la modélisation du processus de l'échange ionique dans les verres, dans le but de comprendre et de pouvoir modifier les propriétés de la couche échangée, par exemple, le profil d'indice de réfraction. Les premiers modèles étaient basés uniquement sur les équations de diffusion ionique, alors qu'il est apparu très clairement ces dernières années que le verre subit une modification structurale (voir paragraphe 4.1.2) durant le processus de l'échange ionique et ce, même à température inférieure à T_g . C'est pourquoi aujourd'hui, dans la plupart des cas, les équations d'échanges développées doivent prendre en compte les paramètres de diffusion dépendants de la concentration des espèces migrantes [48]. Par exemple, dans le cas de l'échange ionique entre les ions Ag^+ et Na^+ dans le verre, le profil de concentration ionique du dopant Ag^+ est donné par l'équation simplifiée d'interdiffusion unanimement admise (24) :

$$\frac{dC(t,x)}{dt} = D_{Ag} \frac{d}{dx} \left(\frac{1}{1-\alpha C(t,x)} \frac{dC(t,x)}{dx} \right) \quad (24)$$

Où $C(t,x)$ est la concentration des ions incorporés, qui dépend de la durée de l'échange t et de la profondeur de pénétration x dans le verre, D_{Ag} est le coefficient de diffusion des ions Ag^+ et α est un coefficient donné par (25) :

$$\alpha = (D_{Ag} - D_{Na})/D_{Na} \quad (25)$$

Cette équation a été résolue numériquement par Johansson *et al* [44]. Le tracé de la courbe représentative de la concentration en dopants ioniques en fonction de la profondeur montre que l'évolution de la concentration suit bien le profil de concentration décrit dans la partie 2.1.3 dans le cadre d'une source plane (où le coefficient de diffusion du dopant dépend de la concentration) (figure 6b).

En confrontant la théorie et l'expérience, Johansson *et al* ont par ailleurs montré une bonne adéquation entre modélisations des profils de concentration en Ag^+ , obtenus à partir de l'équation précédente pour différentes conditions d'échange, et les variations d'indice obtenues expérimentalement (figure 17) dans un verre commercial borosilicate dans les mêmes conditions.

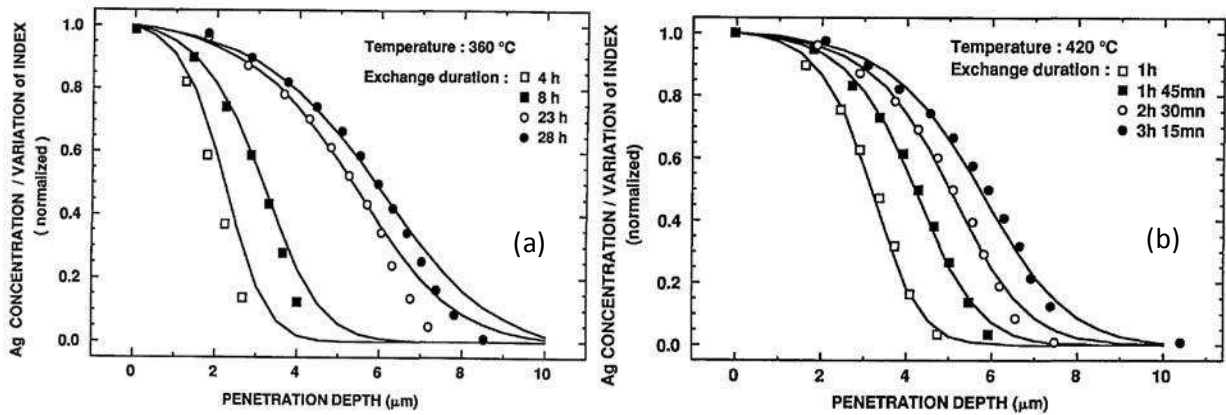


Figure 17 : profils expérimentaux de la variation d'indice (symboles) et modélisation théorique de la concentration en ions Ag^+ (traits pleins) dans le verre borosilicate contenant 5% de NaO_3 pour différentes durées d'échange. Les profils de concentrations théoriques ont été obtenus via l'équation (25) avec $\alpha = 0,98$. Les deux températures d'échange conduisent à des valeurs de coefficient de diffusion de l'argent différents : (a) $D_{Ag}(T = 360^\circ C) = 4,3 \cdot 10^{-17} m^2/s$ et (b) $D_{Ag}(T = 420^\circ C) = 32,15 \cdot 10^{-17} m^2/s$. Les variations d'indice et de concentrations ont été normalisées à 1 à la surface du verre. D'après [44].

Les profils d'indice expérimentaux ont été obtenus via la technique classique de mesures M-lines qui est un outil de caractérisation de guides d'ondes plans. Cette technique est décrite dans le chapitre 3. Néanmoins, rappelons qu'elle permet de mesurer les indices effectifs du guide d'onde formé par la couche échangée, et ensuite, par la méthode WKB inverse, on en déduit le profil d'indice. Il faut noter que les valeurs d'indices et de concentrations ont été normalisées à 1 à la surface du verre et que le verre utilisé a un indice de réfraction $n = 1,698$ à la longueur d'onde $\lambda = 633$ nm utilisée pour les mesures M-lines. On peut remarquer que l'adéquation entre la théorie et l'expérimentation devient meilleure pour les fortes conditions d'échange (température ou durée d'échange élevée, figure 17b). Cependant pour les faibles conditions d'échange, le faible désaccord entre théorie et expérience peut être imputé à l'inadaptation de la méthode WKB inverse à la détermination des profils d'indice pour de faibles nombres de modes dans le guide formé et non aux mesures expérimentales (figure 17a).

4.1.2 Conséquence de l'échange sur la structure du verre

L'échange ionique induit une variation structurale du verre. Le cas de l'échange ionique à l'argent a été largement étudié, nous nous baserons ici sur l'article de Yano *et al* [50] qui décrit les modifications structurales engendrées par l'échange ionique à l'argent dans un verre soda-lime.

Tenant compte du fait que $T_{\text{échange ionique}} < T_g \text{ verre}$, le réseau structural global du verre reste inchangé lors de l'échange ionique et les ions Ag^+ viennent donc remplacer les ions Na^+ sur leurs sites. Une illustration schématique de ce phénomène de remplacement est montrée sur la figure 18 [50].

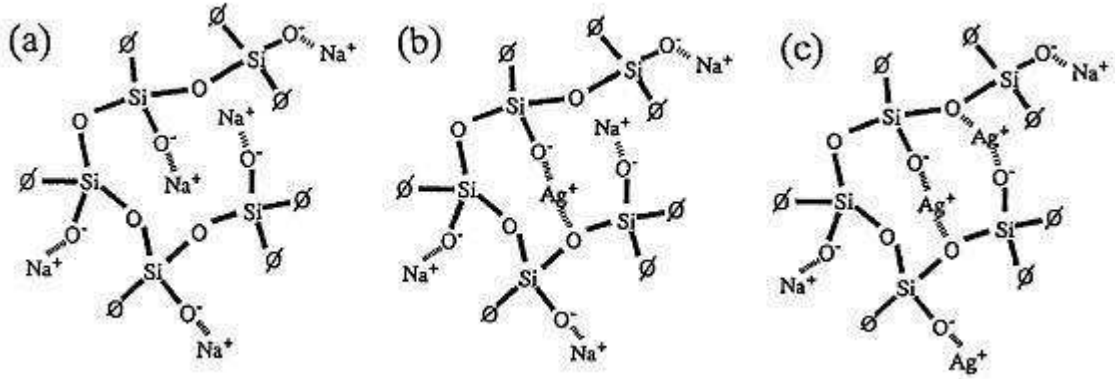


Figure 18 : illustration schématique de la structure locale autour des oxygènes non liés (non-bridging oxygen NBO). Le procédé de l'échange ionique est décrit par les étapes de (a) à (c) [50].

Les étapes de (a) à (c) indiquent de manière chronologique comment ce remplacement a lieu. Ces schémas ont été réalisés en s'aidant d'analyses expérimentales par spectroscopie XPS (X-ray Photoelectron Spectroscopy) et NMR (Nuclear Magnetic Resonance) réalisées sur les verres dopés. On constate qu'avant l'échange ionique entre les ions Ag^+ et Na^+ (figure 18a), la plupart des tétraèdres SiO_4 sont sous forme d'unités Q^3 (3 coordinations avec les voisins). Après remplacement des ions Na^+ par les ions Ag^+ via le processus d'échange ionique, ces derniers ont une incidence uniquement sur les oxygènes non liés NBO (Non-Bridging Oxygen) et forment des liaisons type hydrogène (figure 18b) car les ions Ag^+ favorisent une structure de coordination Q^2 . Cela induit une redistribution de charge autour des tétraèdres SiO_4 et les ions Na^+ sont entièrement remplacés par les ions Ag^+ pour des conditions d'échange plus élevées. A la suite, la plupart des unités Q^3 sont remplacées par des formes Q^2 qui sont plus stables pour des concentrations de dopants plus élevées [48] (80% d'échange), sans formation de configuration Q^4 .

Retenons que les conditions d'échange réalisées dans cette thèse (concentration d'ions échangés à la surface équivalent à au moins 80 %) favorisent un nombre de coordination autour des atomes d'argent de 2.

Par ailleurs, d'Acapito *et al* [51] ont montré à travers des mesures EXAFS que les distances entre les liaisons Ag-O sont plus faibles que celles des liaisons Na-O de départ, ce qui est à la base de l'induction d'une contrainte dans la couche échangée.

4.1.3 Modification des propriétés optiques du verre

Nous avons vu précédemment que l'échange ionique entraîne des modifications structurales du verre et induit une contrainte dans la couche échangée. Ici, nous allons voir l'influence de l'échange ionique sur les propriétés optiques du verre, notamment sur l'indice de réfraction qui, comme on le sait est la base de beaucoup d'autres propriétés du verre, telle que l'absorption. Gonella [43] a étudié les effets optiques de la contrainte induite dans la couche échangée d'un guide d'onde

planaire fabriqué par échange ionique entre les ions Ag^+ et Na^+ dans un verre soda-lime. Les résultats de ces travaux ont montré que l'indice de réfraction et la concentration ionique en Ag^+ décroissent identiquement en fonction de la profondeur de la zone échangée (figure 19). Il a été établi que l'augmentation de l'indice de réfraction au fur et à mesure que l'on s'approche de la surface du verre est liée à la contrainte induite par le remplacement de plus en plus d'ions Na^+ par des ions Ag^+ . L'augmentation de l'indice de réfraction à la suite de l'échange ionique Ag^+/Na^+ est également attribuée à la polarisabilité plus importante de $\text{Ag}^+(2,4 \text{ \AA}^3)$ par rapport à $\text{Na}^+(0,41 \text{ \AA}^3)$.

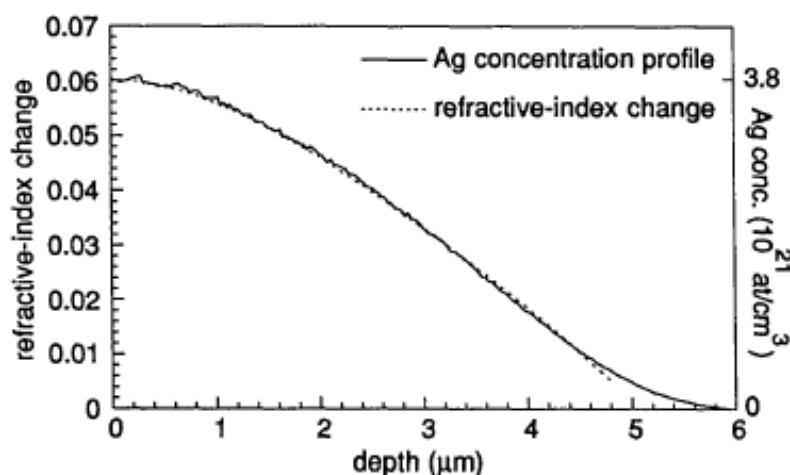


Figure 19 : comparaison entre l'indice de réfraction et le profil de concentration en ions Ag^+ dans le verre [43].

Les applications potentielles des verres échangés sont entre autres le guidage, la coloration et la croissance de nanoparticules (dont l'intérêt ne fait plus aucun doute) à partir des ions préalablement introduits. Pour obtenir une coloration significative du verre ou d'autres propriétés optiques intéressantes, il est indispensable de procéder à des traitements supplémentaires pour transformer les dopants ioniques en nanoparticules métalliques.

4.2 Poling thermique

Précédemment, nous venons de voir que l'échange ionique purement thermique se faisait via un processus d'interdiffusion grâce au gradient de potentiel chimique. Nous avons également vu que dans les verres silicatés, les cations alcalins sont ceux susceptibles d'être remplacés lors de ce processus. Or, ces alcalins sont tous monovalents et ne favorisent donc que des échanges avec des ions métalliques de même charges (monovalents). Pour introduire les dopants ioniques multivalents tels que le cuivre, le cobalt ou l'or dans le verre après son élaboration, cette technique s'avère inefficace. Une technique explorée depuis quelques années consiste en l'application d'un champ électrique externe en présence de hautes températures ($< T_g$) pour assister la migration des espèces, rendant ainsi possible l'incorporation d'ions métalliques multivalents dans le verre. Par rapport à l'échange ionique, cette technique de dopage permet, en plus de pouvoir introduire des ions multivalents dans le verre, de mieux contrôler le profil, la vitesse de diffusion des ions et la profondeur échangée. Le procédé est appelé « poling thermique ». Ici, le dopage se fait grâce au gradient de potentiel électrochimique.

Nous allons introduire cette section par un bref rappel historique du processus de poling. Ensuite, le principe général du poling sera détaillé avant d'aborder son utilisation pour le dopage des verres soda-lime. Et pour clore cette partie, nous allons discuter des paramètres influents lors du dopage par poling thermique.

Historiquement, le terme « poling » regroupe un ensemble de traitements permettant de briser l'isotropie du verre. Les deux techniques les plus couramment employées pour cela, sont le poling thermique et l'irradiation laser pulsée. Mais ce qui nous intéresse ici, est le poling thermique. C'est une technique « très récente » puisque le protocole expérimental fut proposé pour la première fois par Myers *et al* [52] en 1991. Elle consiste à appliquer un champ électrique élevé (de l'ordre de quelques kV/mm) à un verre maintenu à température haute mais inférieure à T_g pour induire les effets non linéaires souhaités. Le protocole expérimental proposé par Myers *et al* pour « poler » les verres comporte 3 étapes :

- le verre est chauffé à une température T élevée mais inférieure à la température de transition vitreuse T_g : c'est la phase dite de « thermalisation » ;
- une différence de potentiel élevée U est appliquée au matériau chauffé, pendant une durée t_p ;
- à la fin de cette dernière phase, le verre est refroidi jusqu'à température ambiante avant l'arrêt de la haute tension.

Le schéma de la figure 20 montre l'évolution temporelle de la température et du champ électrique appliqué lors d'un processus de poling thermique [53].

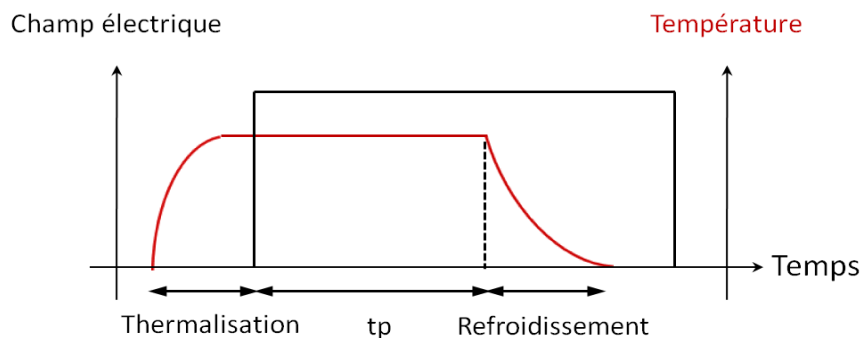


Figure 20 : évolution de la température (en rouge) et de la tension (en noire) lors du processus de poling thermique. La durée t_p est le temps pendant lequel haute tension et haute température sont appliquées simultanément [53].

Actuellement, ce procédé fait l'objet de plusieurs travaux de recherche sur les propriétés optiques non linéaires très prometteuses dans l'élaboration de nouveaux systèmes en technologie photonique à base de verre. Ces non-linéarités sont expliquées par la présence d'un champ électrique interne lors du processus de poling, ce champ électrique étant dû à son tour au phénomène de migration des charges qui intervient lors du poling. En effet, dès l'application du champ électrique, les cations alcalins (chargé positivement) vont migrer vers la cathode (borne négative), laissant ainsi une zone déplétée sous la surface anodique (borne positive). Il se forme donc une région chargée négativement du côté de l'anode (région I), une région chargée positivement (région III) du côté de la cathode et au milieu, une zone neutre (région II).

Ce phénomène d'apparition d'espaces chargés est schématisé sur la figure 21. L'accroissement de la mobilité des charges est assuré par la température de travail élevée. Pour plus d'informations sur les modèles de migration ou plus généralement sur les propriétés non linéaires induites dans le verre par poling thermique, nous conseillons aux lecteurs intéressés de se rapporter par exemple à la thèse de Kudlinski [53].

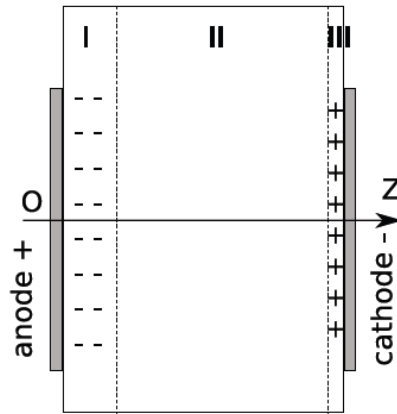


Figure 21 : schéma de la distribution de charge lors du processus de poling.

4.2.1 Utilisation du poling thermique comme moyen de dopage

Au cours de cette décennie, une équipe de chercheurs italiens (Gonella, Cattaruzza, et leurs collaborateurs) a développé la technique du poling thermique dans le but d'incorporer dans le verre des ions métalliques tels que l'argent, le cuivre, l'or (qui nous a particulièrement intéressé), le cobalt, etc. Cette partie s'appuiera principalement sur leurs travaux. Gonella *et al.* sont les premiers à notre connaissance, à avoir réussi l'incorporation de l'or dans le verre via cette technique [54]. Lors du dopage par poling thermique, le dopant est présent soit sous forme de solution, soit sous forme de film mince déposé à la surface du verre.

Dans le premier cas, on applique simplement un champ électrique au processus d'échange ionique décrit dans la partie 4.1. C'est pourquoi cette technique est appelée dans la littérature Field-Assisted Ion Exchange FAIE (en français : échange ionique assisté par champ). Mais les difficultés techniques de cette opération font qu'elle est très peu utilisée. La configuration la plus largement utilisée lors du poling thermique comme moyen de dopage est celle où le dopant métallique est apporté sous forme de film mince de quelques dizaines de nanomètres déposé à la surface du verre. Cette approche est nommée Field-Assisted Solid State Ion Exchange FASSIE [54] (en français, on pourrait traduire cela par : échange ionique en phase solide assisté par champ). Le terme « échange ionique » est ici un abus de langage puisqu'il ne s'agit pas d'un processus d'interdiffusion (ou d'échange) entre les espèces ioniques contrairement à l'échange ionique purement thermique. Le protocole expérimental lors du FASSIE est le même que celui proposé par Myers *et al* (voir paragraphe 4.2). Pour simplifier nos propos, nous utiliserons l'appellation « poling » pour désigner le procédé FASSIE, même si nous avons vu qu'il ne s'agit pas exactement d'un poling proprement dit. Rappelons que cette différence est liée au fait qu'ici, nous déposons un film métallique (le dopant) de quelques dizaines de nanomètres à la surface du verre et que les valeurs de tensions appliquées sont également bien

moins importantes (de l'ordre de quelques centaines de V) comparées aux quelques kV utilisés pour induire des propriétés non linéaires au verre. Dans le même souci de simplification, l'incorporation d'un métal M dans le verre par poling sera désignée par l'expression « poling de M ». Lors du poling, le potentiel le plus élevé est appliqué sur la face où le dopant a préalablement été déposé. Cependant il arrive que le dépôt soit fait sur les deux faces pour un meilleur contact ohmique. Dans ce cas, on applique le potentiel le plus élevé sur la face que l'on souhaite « poler » (face contenant le dépôt à introduire dans le verre).

Les mécanismes par lesquels le dopage par poling a lieu continuent de faire l'objet d'intenses travaux de recherches. Il est tout de même admis qu'à la différence du processus de l'échange ionique purement thermique, le poling est un processus électrochimique où l'électrolyte est un solide (le verre) et le dopant, l'anode. Si on considère par exemple le poling d'un métal M déposé sous forme d'une fine couche sur un verre type soda-lime, dans lequel le sodium est l'élément le plus mobile, le processus par lequel ce métal est introduit dans le verre peut s'expliquer comme suit : dès l'application du champ électrique, les ions Na^+ migrent vers la cathode, créant une zone de charge d'espace dans le substrat de verre, suivi de la migration de l'oxygène vers la surface, due à la création de la région de charge d'espace. La migration de l'oxygène vers la surface entraîne l'oxydation du métal M, préalablement déposé à la surface du verre. Grâce au gradient de potentiel électrochimique créé par la migration des cations alcalins attirés par la cathode où ils sont ensuite réduits, les dopants ioniques vont ainsi pénétrer dans le verre pour prendre la place laissée vacante par les ions alcalins. Ce mécanisme est relié à deux régimes de courant que nous allons décrire par la suite. La figure 22 montre un exemple de profils de concentrations des différents éléments d'un verre soda-lime, à la surface duquel a été déposée une couche d'or, après poling, avec comme paramètres : $T = 450^\circ\text{C}$, $E = 80 \text{ V/mm}$ et $t = 30 \text{ min}$. On constate que, lors du poling, seuls les ions alcalins (ici le sodium) bougent pour laisser la place au dopant, corroborant ainsi ce qui a été dit plus haut. Ces résultats expérimentaux ont été obtenus à travers les techniques de caractérisation SIMS (Secondary Ion Mass Spectrometer) pour les profils de concentration ionique en fonction de la profondeur et RBS (Rutherford Backscattering Spectrometry) pour la détermination quantitative des valeurs de concentrations.

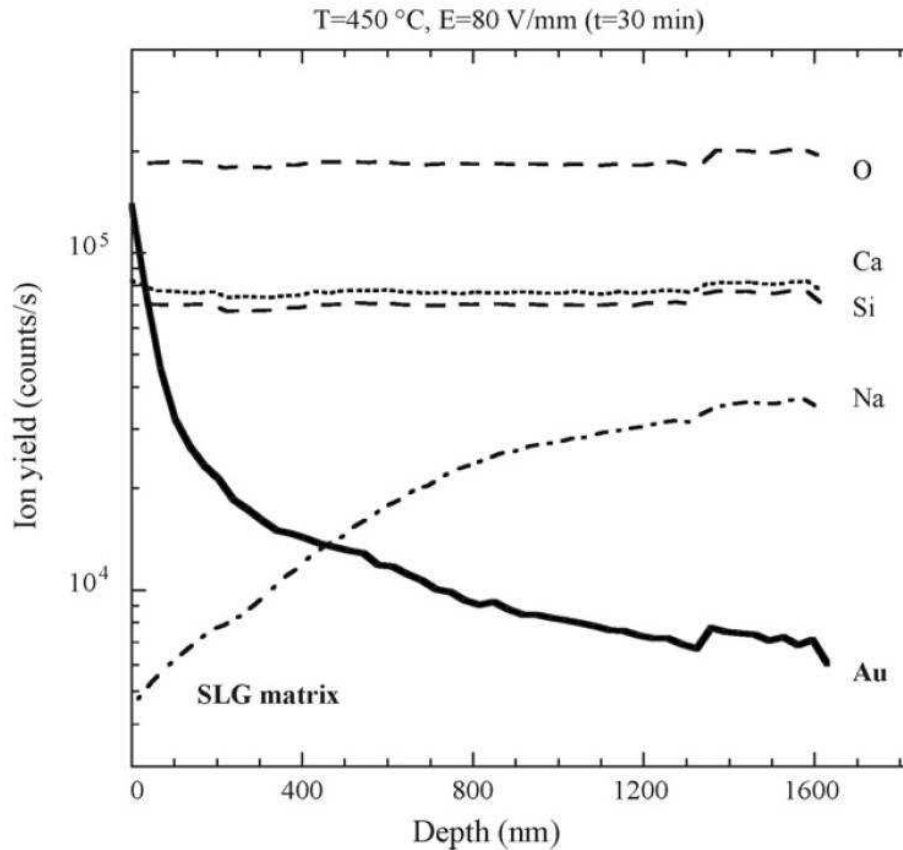


Figure 22 : profil de concentration de : Na, Ca, Si, O et Au après poling avec les paramètres : $T=450^\circ\text{C}$, $E=80\text{V/mm}$ et $t=30\text{min}$. « SLG matrix » signifie « matrice de verre soda-lime ». D'après [55].

Tout comme pour le processus d'échange ionique, des modèles théoriques ont été développés notamment par Kapila *et al.* [56] dans le but de décrire le profil du dopant lors du processus de poling. Ces modèles reproduisent bien les résultats expérimentaux des profils de concentration lorsque le processus a déjà démarré. Cependant, ils ne donnent pas d'information ni sur le démarrage du processus ni sur la façon dont l'équilibre est atteint.

4.2.2 Influence des paramètres de poling

Cattaruzza et Gonella ont produit plusieurs résultats expérimentaux et d'analyses sur le processus de poling, notamment l'influence des paramètres de temps, de température et du champ électrique sur les profils de diffusion des dopants, principalement des métaux de transition [54, 55, 57]. La concentration de dopants introduits, aussi bien que le profil de diffusion de ces dopants, ont été montrés comme fortement dépendant des paramètres que nous venons d'énumérer. Il faut tout de même noter que la nature du verre a aussi une influence sur les concentrations et profils obtenus, même si nous ne ferons pas état de cela ici. En effet, nous ne présenterons ici que les résultats liés au poling de l'or dans les verres soda-lime.

Comme le montre la figure 23, la concentration ainsi que la profondeur de diffusion de l'or croissent avec le champ électrique appliqué [54]. On remarque qu'en augmentant le champ électrique appliqué, la quantité d'or pénétrant dans le verre augmente. Les profils de diffusion décroissent cependant très rapidement à cause de la faible diffusivité de l'or dans le verre.

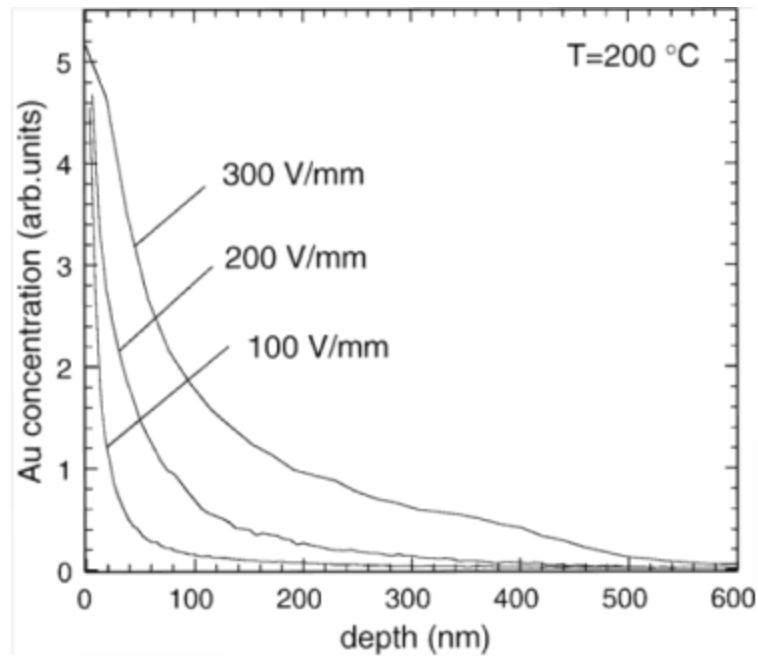


Figure 23 : profils de diffusion de l'or en fonction du champ électrique lors d'un processus de poling. Le verre utilisé est un verre soda-lime sur lequel le dépôt d'or a été réalisé par pulvérisation magnétron. La température de consigne lors du poling est de 200°C [54].

Cattaruzza *et al.* ont également réalisé plusieurs expérimentations de dopage par poling dans les verres soda-lime. Il a montré qu'il existe un seuil minimum de champ électrique au-dessous duquel le dopant ne peut pénétrer dans le verre. Ce seuil est de 40 V/mm pour le poling de l'or dans un verre soda-lime à une température de 450 °C [55].

La profondeur de pénétration de l'or est d'environ 1 μm et la quantité d'or diffusée dans le verre est de l'ordre de 10^{16} at/cm² dans le meilleur des cas (température et tension électrique optimales).

L'influence de la température a aussi été étudiée. La figure 24 montre une comparaison des profils de diffusion de l'or pour deux échantillons traités avec deux valeurs de température distinctes, le champ électrique étant fixé à 300 V/mm. Comme on peut le constater, l'augmentation de température entraîne un accroissement de la quantité d'or dans la zone déplétée par les alcalins alors que la diffusion reste faible, maintenant ainsi un régime de diffusion identique à celui des faibles températures (voir figure 24).

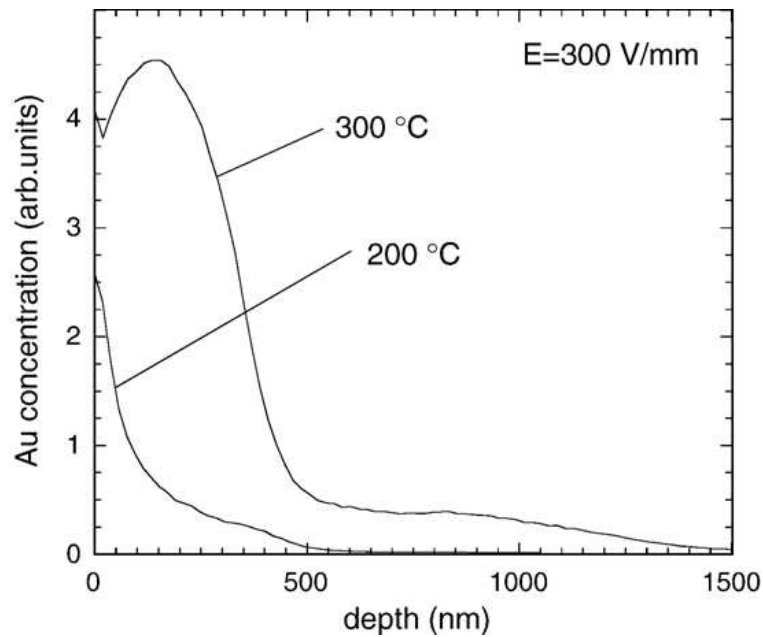


Figure 24 : profils de diffusion de l'or en fonction de la température lors du processus de poling. Le verre utilisé est un verre soda-lime sur lequel le dépôt d'or a été réalisé par pulvérisation magnétron [55].

Une première expérimentation de co-dopage (dopage avec deux métaux) sur un verre déjà élaboré a également été démontrée par Gonella *et al.* [54]. Le traitement a été réalisé sur un verre soda-lime, sur lequel ont été successivement déposées une couche de cobalt et d'or. Les profils mesurés montrent très clairement que les deux dopants (le cobalt et l'or) ont effectivement pénétré dans le verre (figure 25). Cette expérience nous a inspiré pour l'incorporation ionique de l'or et de l'argent dans nos verres en vue de leur traitement ultérieur via notre technique.

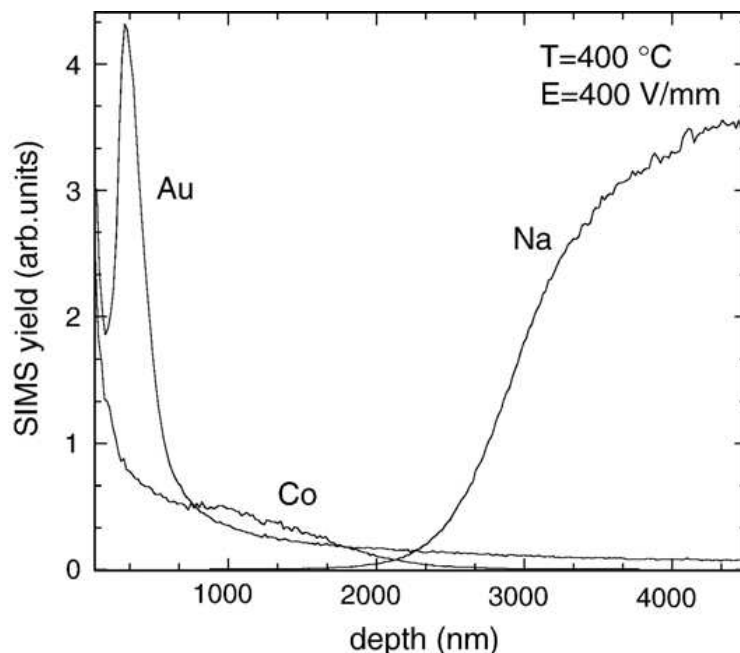


Figure 25 : profils de diffusion du cobalt, de l'or et du sodium obtenus par poling sur un échantillon de verre soda-lime dopé avec les paramètres : $T=400^{\circ}\text{C}$, $E=400\text{ V/mm}$.

Dans le paragraphe qui suit, nous discuterons de la caractéristique en courant lors du processus de poling.

4.2.3 Evolution du courant lors du poling et discussion

Pour suivre l'évolution du dopage au cours du temps, la mesure in situ du courant est un moyen qui s'avère très efficace. La diffusion des espèces (O_2 , Na et ions métalliques issus du dopant) donne lieu à deux régimes de densité de courant liés au mécanisme de diffusion des espèces que nous avons décrit plus haut (figure 26):

- ✓ premièrement une migration relativement rapide des ions alcalins et de l'oxygène a lieu dans le verre, dans des directions opposées ; cela se matérialise par une augmentation rapide du courant (durée de moins d'une seconde ou de plusieurs secondes selon les paramètres de poling).
- ✓ ensuite le courant diminue lentement, tendant vers zéro, ceci étant lié au processus de diffusion du dopant métallique [58, 59]. Cette décroissance du courant s'explique par la création de la zone de charge d'espace (et donc d'un champ électrique interne) suite à l'application du champ électrique externe. Le champ électrique interne opposé au champ électrique externe empêche la diffusion du dopant vers l'intérieur du verre et en conséquence, favorise la diminution du courant. Ce processus peut durer quelques minutes, voir quelques heures selon les paramètres utilisés.

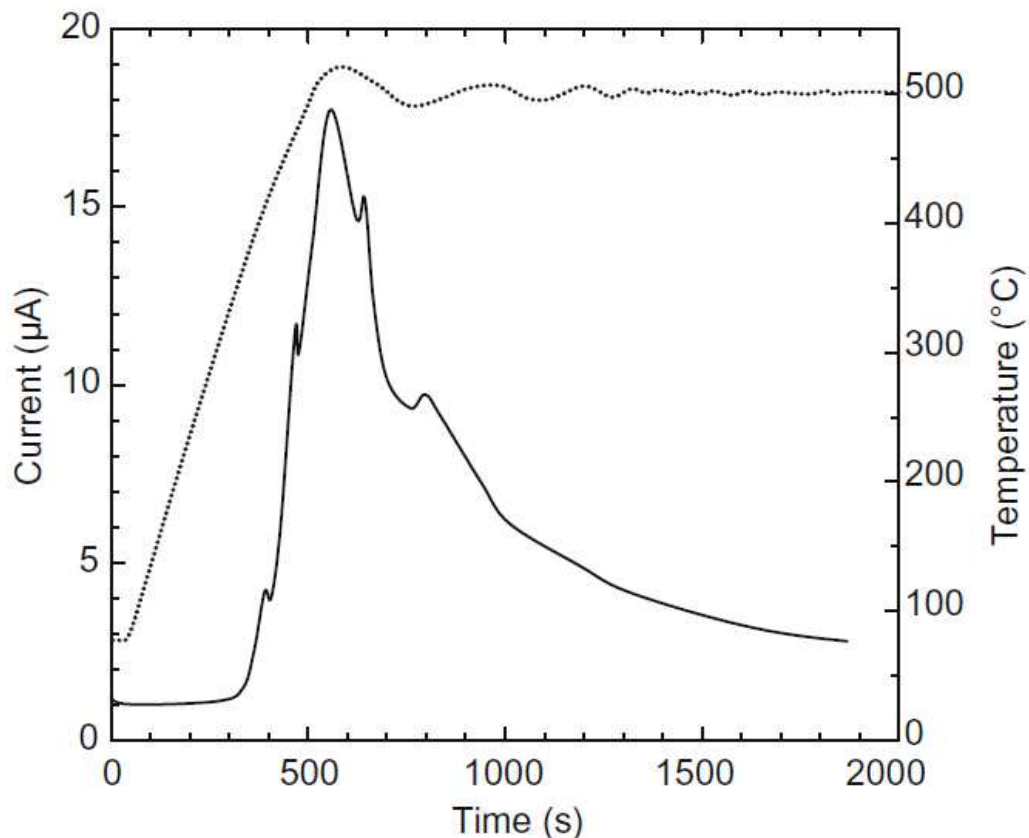


Figure 26 : évolution du courant (trait plein) et de la température (pointillés) lors du poling de l'or avec $E = 500 \text{ V/mm}$. D'après [60].

En générale, les expériences réalisées montrent que le courant atteint son maximum au bout de quelques dizaines de secondes, dépendant non seulement des paramètres du poling mais aussi de la

nature du verre ainsi que de celle du dopant. L'intensité maximale atteinte par le courant est de l'ordre de quelques dizaines de mA/cm^2 . La durée d'établissement du courant dépend du type de verre choisi, du dopant mais aussi des paramètres utilisés (champ électrique et température).

Conclusion du chapitre 1

Le travail de cette thèse a consisté en l'élaboration de substrats SERS constitués de nanoparticules d'argent et/ou d'or dans des matrices de verres respectivement échangés et/ou polés. Dans ce chapitre, nous avons donc énuméré quelques propriétés fondamentales du verre, rendant possible la précipitation de nanoparticules métalliques, notamment d'argent et d'or, en leur sein. Selon leur composition, les propriétés des verres peuvent être très distinctes. Dans le cadre de notre étude, le choix s'est porté sur un verre d'oxyde soda-lime. Comme son nom l'indique, ce dernier contient une quantité importante de sodium, qui permet l'incorporation des ions Ag^+ (par échange ionique) et Au^{3+} (par poling thermique). Ces deux techniques d'incorporation ont également été développées dans ce chapitre. Un intérêt majeur des verres composites réside dans leur résonance plasmon de surface, c'est pourquoi, dans ce chapitre, nous avons également expliqué cette propriété et donné quelques exemples d'applications pratiques notamment dans la détection d'espèces chimiques, qui nous intéresse tout particulièrement. Dans le chapitre qui suit, nous allons présenter les techniques de croissance de nanoparticules disponibles dans la littérature.

Chapitre 2 : Bibliographie sur la synthèse des nanoparticules

Introduction du chapitre 2

L'élaboration de nano-objets aux structures et propriétés originales, contrôlées, est un objectif important aujourd'hui. En général, pour former des nanostructures, il existe deux approches bien distinctes : l'approche « bottom-up » qui consiste à construire des nanostructures à partir d'atomes individuels ou de molécules et l'approche « top-down » qui consiste à la nanostructuration par la diminution d'une ou plusieurs dimensions. Chacune de ces deux approches peut se faire par des méthodes physiques ou chimiques. En général, les méthodes de préparation sont choisies en accord avec les applications visées et les contraintes imposées par les techniques expérimentales de mesure. Les coûts et l'impact environnemental sont également des facteurs qui peuvent être déterminants dans le choix de la technique. Les recherches dans ce domaine se sont substantiellement développées ces cinquante dernières années grâce au développement de nouvelles techniques d'élaboration et de caractérisation, mais aussi grâce à l'amélioration de la maîtrise de techniques plus anciennes. Les méthodes physiques sont considérées comme plus « propres ». Dans ce chapitre, nous allons donner une vue globale des techniques physiques et chimiques de synthèses de nanostructures en nous concentrant naturellement plus sur les méthodes de synthèse physiques qui nous concernent directement. Cependant, nous débuterons par une brève description des méthodes chimiques.

1. Méthodes de synthèse de nanoparticules

1.1 Les procédés chimiques

A notre connaissance, la première publication faisant état de la préparation de nanoparticules par voie chimique date du 19^{ème} siècle avec les travaux de Faraday [61]. Celui-ci montra en effet la préparation de colloïdes de nanoparticules d'or dispersées dans une solution aqueuse et attribua pour la première fois la coloration rouge à la présence des nanoparticules d'or. Depuis, plusieurs procédés chimiques et biomimétiques essentiellement basés sur des réactions chimiques en présence de catalyseurs ont été développés. Les types de réactions les plus souvent employés pour l'élaboration de nanoparticules sont : la réduction (électrochimique ou chimique), l'oxydation et la pyrolyse. Ces méthodes permettent d'obtenir des nanostructures libres, dispersées dans un solvant ou un gaz, ou encore enrobées dans une matrice solide avec très souvent une distribution en taille relativement étroite. Il est également possible de fabriquer des couches minces constituées de nanoparticules.

Nous allons nous focaliser ici sur les méthodes chimiques permettant de former des nanoparticules enrobées dans une matrice vitreuse. Ce sont essentiellement les méthodes chimiques par voie sol-gel qui sont utilisées pour cela. Avant d'aborder la formation de nanoparticules dans les matrices sol-gel, faisons un petit rappel de ce qu'est la voie sol-gel pour la synthèse de verres.

Bien que découverte pour la première fois en 1845 par Ebelmen [62], l'application industrielle de la méthode sol-gel date de 1930 par la firme allemande Schott Glaswerke pour la fabrication de récipients en verre puis de rétroviseurs [62]. Le principe du procédé sol-gel [62], procédé de « chimie douce », repose sur l'utilisation d'une succession de réactions d'hydrolyse-condensation, à température modérée, pour préparer des réseaux d'oxydes, qui peuvent à leur tour être traités thermiquement pour la solidification mais à des températures bien inférieures à celles utilisées pour la synthèse de verre par voie de fusion. Concrètement, il s'agit d'une simple réaction de polymérisation de précurseurs moléculaires en solution (alcool ou eau) afin d'obtenir des matériaux vitreux sans passer par l'étape de fusion. La particularité majeure des verres fabriqués par voie sol-gel, par rapport à ceux fabriqués par voie de fusion, est qu'ils sont peu denses. On dispose par ces méthodes de verres massifs, mais cette technique est mieux adaptée à la réalisation de revêtements.

L'incorporation de nanoparticules par la suite dans les matrices sol-gel peut se faire *in situ* lors de son élaboration ou post synthèse.

1.1.1 Synthèse *in situ*

Cette première méthode vise à introduire directement l'espèce (sous forme de sel) lors de la phase de synthèse de la matrice hôte. On peut trouver des résultats intéressants par exemple dans la thèse de Lutz, qui a élaboré par voie sol-gel des verres de silices dopés par différents types d'ions métalliques (Cu, Ni, Co et Fe) [63], la croissance de nanoparticules se faisant par la suite par les méthodes habituelles de recuit thermique et d'irradiation laser. Le contrôle de la taille des nanoparticules formées peut se faire en jouant sur la température de réduction, sur la quantité de sels introduits dans la matrice lors de son élaboration ou sur l'utilisation de surfactants jouant un rôle d'organisateur dans la matrice.

1.1.2 Addition post synthèse

L'incorporation des espèces peut également se faire dans une matrice déjà fabriquée soit par imprégnation, soit par échange ionique. Ce dernier cas a déjà été abordé dans la partie 4.1 du chapitre 1 pour les verres synthétisés par voie de fusion. Ici, nous nous intéressons uniquement au dopage par imprégnations d'espèces métalliques sous forme de sels dans des structures vitreuses mésoporeuses obtenues par voie sol-gel [64]. En effet, le procédé sol-gel peut être utilisé dans l'élaboration de verres méso-poreux par ajout de surfactants organiques lors de sa synthèse [62]. L'avantage de cette technique est qu'on peut facilement contrôler la distribution et la forme des nanoparticules en contrôlant celles des pores, ce qui est obtenu grâce à l'ajout des surfactants. Une fois la synthèse du sol-gel et l'imprégnation du dopant terminée, la croissance des nanoparticules se produit par traitement thermique ou chimique. Ce procédé est le plus largement utilisé pour incorporer des nanoparticules métalliques dans un sol-gel. Il est notamment employé au sein du laboratoire Hubert Curien comme étape intermédiaire pour la croissance de nanoparticules d'argent et d'or dans des matrices mésoporeuses préalablement fabriquées [65].

En résumé, les méthodes chimiques par voie sol-gel permettent un bon contrôle de la taille et de la distribution des nanoparticules créées mais présentent des inconvénients : elles nécessitent plusieurs étapes et la structure des verres sol-gel obtenue peut-être influencée par l'humidité.

Pour toutes ces raisons doublées de la difficulté d'obtenir des nanoparticules dans des verres denses, les procédés physiques constituent aujourd'hui une alternative intéressante.

1.2 Les procédés physiques

Il est possible, par voie physique également, de créer des nanoparticules soit libres (broyage par exemple), soit enrobées dans des matrices liquides ou solides, notamment vitreuses. Globalement, les différentes techniques employées donnent lieu à 3 processus différents de formation des nanoparticules :

- le chauffage à haute température favorise la diffusion, l'agglomération puis la coalescence des nanoparticules. C'est le cas notamment de la technique du recuit thermique, de l'irradiation par laser pulsée à puissance modérée ou par laser UV continu ;
- la pulvérisation d'un matériau cible à l'état massif en vue de former des nanoparticules qui seront ensuite déposées sur un substrat récepteur. Pour cela, des techniques permettant d'avoir de très fortes énergies sont nécessaires tels que : la pulvérisation cathodique, le faisceau laser pulsé intense (ablation laser) ;
- une autre méthode consiste à utiliser les faisceaux énergétiques pour introduire l'espèce à précipiter dans la matrice hôte. C'est le cas par exemple de l'implantation ionique. Dans ce cas, il est souvent nécessaire de procéder à un traitement thermique ultérieur pour la précipitation de nanoparticules.

Nous nous intéresserons, comme dans le cas des méthodes chimiques, au cas où le substrat hôte est un verre. Les processus thermiques de croissance de nanoparticules dans les verres (recuit thermique, irradiation laser pulsée à puissance modérée, irradiation laser continue, ...) s'appliquent généralement sur des verres contenant au préalable les ions à transformer, l'incorporation ionique étant réalisée par les méthodes de dopage (échange ionique et poling thermique), expliquées au paragraphe 4 du chapitre 1.

Dans les lignes qui suivent, nous allons donner quelques résultats disponibles dans la littérature sur les techniques les plus largement étudiées aujourd'hui pour la croissance de nanoparticules métalliques dans des verres dopés, notamment le recuit thermique, l'irradiation laser pulsée et l'irradiation par des rayonnements ionisants. Un accent sera mis sur les méthodes de croissance de nanoparticules d'argent par les procédés thermiques (irradiation laser et recuit thermique) dans les verres échangés aux ions Ag^+ . Tout comme pour les procédés chimiques, il est indispensable de réduire ces ions avant l'étape de croissance. Il est globalement admis que, lors du traitement thermique d'un verre dopé, la réduction des ions contenus dans le verre s'effectue en captant des électrons issus de la matrice vitreuse ou d'impuretés qui y sont présentes. Le processus de réduction sera vu au cas par cas pour les différentes techniques que nous citerons ici. D'autres techniques ne nécessitant pas forcément des verres préalablement dopés seront citées, notamment l'implantation

ionique (faisceau énergétique) et l'ablation laser (pulvérisation). Le cas spécifique de la croissance de nanoparticules d'or dans le verre sera abordé à part. Les mécanismes de croissance via les techniques qui seront abordées, sont encore très discutés. Nous nous efforcerons néanmoins de présenter ceux qui font aujourd'hui l'objet d'un « consensus » dans la littérature. Nous terminerons cette revue par la technique d'irradiation laser UV continue (qui est également un processus thermique) qui a été employée dans cette thèse pour la croissance à la fois des nanoparticules d'or et des nanoparticules d'argent. Nous l'aborderons, très brièvement car très peu de résultats existent en la matière dans la littérature. De plus, nous y reviendrons amplement dans les chapitres suivants.

1.2.1 Recuit thermique

La méthode de traitement thermique directement par recuit dans un four est sans doute la technique la plus ancienne pour faire croître des nanoparticules métalliques dans les verres dopés. D'ailleurs, les techniques de dopage (échange ionique et poling thermique) permettent parfois directement la croissance de nanoparticules lorsque les températures utilisées sont suffisantes (proches de la température de transition vitreuse). Mais ici, nous parlerons du cas spécifique du recuit thermique post-dopage et plus particulièrement de celui des ions Ag^+ dans les verres soda-lime. Plusieurs équipes de recherche se sont intéressées à l'étude des mécanismes de réduction, puis de croissance des nanoparticules d'argent dans ces verres lors du recuit. Nous allons présenter les mécanismes de réduction/croissance via le recuit thermique proposés dans la littérature, puis nous évoquerons l'influence des paramètres et de l'atmosphère de recuit sur la croissance des nanoparticules.

Le mécanisme de réduction des ions Ag^+ est encore très discuté. Plusieurs interprétations existent dans la littérature. Nous allons présenter une d'entre elles, donnée par Shaaban *et al* [66]. En étudiant les modifications structurales engendrées par le traitement thermique dans un verre soda-lime dopé par des ions Ag^+ , les auteurs ont montré une corrélation nette entre la réduction des ions Ag^+ et cette modification. En s'appuyant sur les résultats expérimentaux qu'ils ont obtenus, ils ont proposés deux mécanismes de réduction des ions Ag^+ en Ag^0 , dépendant de la température de recuit. Aux températures faibles ($<450^\circ\text{C}$), le processus de réduction a été attribué à une réaction d'oxydoréduction avec les impuretés Fe^{2+} qui étaient contenues dans les verres soda-lime qu'ils ont étudiés. En revanche, pour les températures élevées ($500 - 600^\circ\text{C}$), la réduction des ions Ag^+ est expliquée à travers une réaction de polymérisation. Deux étapes ont été suggérées pour cette dernière réaction [2]. La première étape consiste en la liaison de deux atomes d'oxygène non pontants à un seul atome d'oxygène pontant en libérant un électron. La deuxième étape consiste en la réduction d'un ion Ag^+ par la capture de l'électron libéré. Par conséquent, un changement structural du verre apparaît, dû à la réaction de polymérisation.

La croissance des nanoparticules d'argent est, quant à elle, unanimement attribuée à la diffusion thermique du dopant [67]. L'énergie d'activation de cette diffusion dépend de la température de recuit et a été estimée à environ 0.74 eV dans le cas du dopant ionique Ag^+ dans un verre soda-lime [67]. Cette énergie d'activation est beaucoup plus élevée que celle des atomes d'argent dans le verre, d'où la diffusion thermique des ions Ag^+ prédominante lors du recuit. Les ions Ag^+ ne sont donc

pas immédiatement réduits mais diffusent d'abord vers la surface du verre où ils sont réduits par des électrons issus de la matrice vitreuse avant de croître en nanoparticules d'argent.

Le mécanisme de réduction/croissance par recuit thermique est résumé par les réactions successives.



Comme évoqué auparavant, le contrôle de la géométrie et de la distribution des nanoparticules est l'élément essentiel pour une technique de croissance. L'évolution en taille et en concentration des nanoparticules lors du recuit a été étudiée grâce à plusieurs techniques, notamment la spectroscopie d'absorption UV-Visible [67, 68, 69]. Cette technique est décrite dans le chapitre 3. D'après les résultats des caractérisations menées, nous savons que la température et la durée de recuit ont une grande influence sur la croissance des nanoparticules mais l'interprétation qui en est faite est loin de faire l'unanimité. La spectroscopie d'absorption par exemple montre que l'augmentation de la température ou de la durée de recuit engendre une augmentation de l'absorbance à la résonance RPS et une diminution de la largeur de la bande d'absorption des nanoparticules d'argent formées dans le verre. Ces phénomènes (figure 27a et figure 27b) sont expliqués par l'augmentation de la fraction volumique de nanoparticules d'argent dans la matrice vitreuse [67]. Le décalage vers le rouge du pic d'absorption plasmon, constaté pour des augmentations relativement faibles du temps de recuit, s'explique par le grossissement des nanoparticules. Cependant, le décalage vers le bleu lorsqu'on augmente davantage un des paramètres du recuit (durée ou température) reste le cas le plus difficile à interpréter, car ce décalage peut être lié à plusieurs facteurs, notamment la dissolution, la déformation des nanoparticules ou encore au phénomène de diffusion qui est d'ailleurs lié à l'évolution de la forme des nanoparticules.

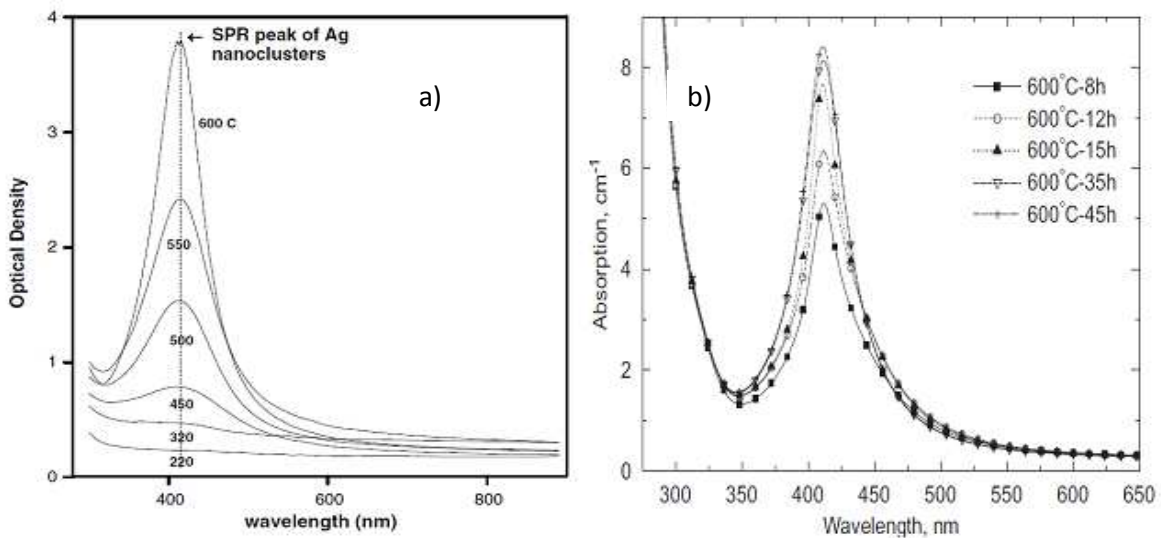
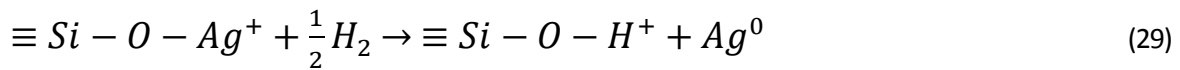


Figure 27 : spectres d'absorption plasmon de nanoparticules d'argent enrobées dans un verre échangé après recuit : a) pendant 1h à différentes températures, b) à 600°C pour différentes durées de recuit. D'après [67].

On voit donc toute la difficulté d'expliquer théoriquement la résonance plasmon des nanoparticules formées par recuit thermique. L'influence de l'atmosphère du recuit a également été étudiée notamment par Zhang *et al* [69]. Ces auteurs ont suggéré qu'une atmosphère réductrice (présence d'hydrogène) est plus favorable à la réduction des ions Ag^+ . Pour conforter cette hypothèse, ils ont réalisés les mêmes manipulations dans trois environnements différents : une atmosphère oxydante (en présence d'oxygène pur), une atmosphère réductrice (en présence d'hydrogène pur) et sous vide. Les résultats des caractérisations ont montré que les manipulations réalisées sous vide sont plus efficaces que celles réalisées en présence d'oxygène pur mais moins efficaces que celles réalisées en présence d'hydrogène pur. Les auteurs ont expliqué l'inefficacité de précipitation en atmosphère oxydante des nanoparticules par le fait que l'argent tend à s'oxyder en Ag^+ . En revanche, l'hydrogène, étant un réducteur pour les ions Ag^+ , favorise leur réduction suivant le processus décrit par la réaction [70]:



Retenons en définitive qu'il est globalement admis que la croissance des nanoparticules dans un verre échangé par recuit thermique est limitée principalement par la mobilité des ions et la concentration d'éléments réducteurs présents dans le verre. La taille maximale des nanoparticules d'argent formées par recuit thermique seul dans un verre préalablement dopé avec des ions Ag^+ n'excède pas 40 nm environ.

1.2.2 Irradiation laser pulsée

La technique d'irradiation laser pulsée est aujourd'hui de loin la plus utilisée pour la croissance de nanoparticules dans les verres dopés. Plusieurs groupes de recherche travaillant sur ce sujet, nous nous appuyerons ici sur quelques uns des nombreux travaux qui ont été produits, notamment dans le cas de la croissance de nanoparticules d'argent dans les verres soda-lime dopés Ag^+ [41, 2, 69, 71, 72, 73]. Le procédé expérimental consiste à focaliser le faisceau laser pulsé à la surface d'un verre dopé dans le but de précipiter l'argent. Le mécanisme de réduction puis de croissance des nanoparticules par cette voie est pratiquement le même que celui proposé dans le cadre du recuit thermique.

Les paramètres qui influent sur la croissance des nanoparticules par irradiation laser pulsée sont très logiquement la densité d'énergie déposée, la durée d'impulsion, la fréquence de répétition et le temps d'exposition. Sheng *et al* [72] ont étudié, grâce à des caractérisations par spectroscopie d'absorption UV/Visible, l'influence de la durée d'exposition laser sur un verre soda-lime dopé en ions Ag^+ . Le laser utilisé est un laser UV ($\lambda = 193$ nm) avec une densité d'énergie de 30 mJ/(cm².pulse), une fréquence de répétition de 10 Hz et une durée d'impulsion de 20 ns. Ils ont montré que l'intensité du pic d'absorption plasmon de l'argent formé dans le verre croît avec la durée d'exposition laser. Nous avons vu dans la partie 1.2.1 que cela signifie une augmentation de la concentration de nanoparticules créées et probablement aussi, de la taille moyenne de ces nanoparticules. Miotello *et al* [73] et Montero *et al* [74] ont quant à eux, mis en évidence l'influence de la densité d'énergie déposée. Ils ont montré que ce paramètre a une influence identique à celui de la durée d'exposition, qui est donc d'augmenter la concentration et la taille des nanoparticules

formées. Nous n'avons pas rencontré dans la littérature d'études systématiques faisant état de l'influence de la durée de pulse sur le processus de croissance des nanoparticules par laser pulsé. Sanner [19] et Veron [2] ont étudié les effets d'irradiation dans les régimes femto et nanoseconde sur les verres vierges et sur les verres échangés à l'argent. Ces études ont permis la confirmation des prévisions théoriques décrites dans le paragraphe 2.5 du chapitre 1, c'est à dire que les deux régimes favorisent la formation de défauts permettant la libération des électrons dans le verre mais n'agissent pas de la même façon sur ce dernier. Dans le régime nanoseconde, le processus de formation de défauts est purement thermique, avec donc un fort potentiel d'ablation du verre qui est induit par le chauffage. En régime femtoseconde, bien qu'il y ait aussi modification du verre, l'interaction est athermique et entraîne donc très peu de détérioration. Ce régime est le plus utilisé. Nous n'avons pas rencontré non plus d'études explicites sur l'influence de la longueur d'onde utilisée pour les irradiations laser pulsées mais on peut, sur la base des éléments théoriques disponibles dans la littérature, déduire cette influence. Par exemple, on sait que les longueurs d'onde UV sont absorbées par les verres soda-lime. De ce fait, lors de l'irradiation laser UV pulsée, il y a la formation des défauts qui libèrent les électrons nécessaires à la réduction des ions métalliques en présence, mais aussi un phénomène de recuit thermique lié à l'absorption des rayonnements UV par le verre, favorisant la diffusion et l'agrégation des nanoparticules. Pour les longueurs d'onde visibles (qui ne sont quasiment pas absorbées par les verres), la réduction des ions peut également avoir lieu grâce à un processus d'oxydoréduction entre les dopants ioniques et des impuretés présentes dans la composition du verre [75].

Dans tous les cas, les tailles de nanoparticules obtenues uniquement par irradiation laser pulsée sont généralement très petites (de l'ordre de quelques nanomètres), quels que soient les paramètres d'irradiation. Veron *et al.* [68] ont montré que pour avoir une coloration nette du verre, synonyme de croissance de nanoparticules de taille supérieure à 2 nm, il est indispensable de faire un recuit thermique supplémentaire (c'est d'ailleurs cette technique d'irradiation laser pulsée suivie du recuit thermique qui est la plus couramment utilisée aujourd'hui). Par ce traitement thermique ultérieur, il est possible d'augmenter fortement la taille des nanoparticules dont le diamètre reste tout de même inférieur à 40 nm. Et ces nanoparticules sont pratiquement localisées sous le faisceau laser. En effet, dans le cas des lasers pulsés, la zone d'interaction est limitée à la seule zone insolée. Il n'y a quasiment pas de transfert de chaleur dans les zones non-irradiées.

1.2.3 Irradiation par des rayonnements ionisants (rayons X, gamma, etc.)

Il est admis que l'irradiation avec des rayonnements ionisants de verres peut entraîner une coloration noirâtre due à la formation de défauts. Sheng *et al.* [76], en utilisant des expériences de spectrométrie d'absorption réalisées dans le domaine visible, ont étudié l'influence d'une irradiation aux rayons X sur un verre soda-lime vierge. Ils ont montré que la coloration des verres irradiés est belle et bien liée à la formation de défauts. Les types de défauts observés varient en fonction de la longueur d'onde ou de l'énergie mais pas de la durée de l'irradiation, ce dernier paramètre influant

uniquement sur la quantité de défauts créée. Selon les paramètres d'irradiation (λ , énergie, ...), on peut créer des défauts de types : NBOHC ($\equiv Si^*$) en majorité, des centres E' , des pièges à électrons (trapped electron TE), ...

Comparé aux verres vierges, Chen *et al* [77] ont montré que la présence d'ions Ag^+ dans le verre lors de l'irradiation augmentait la quantité de défauts HC (Hole Center) en raison de la grande capacité de piégeage d'électrons par les ions Ag^+ . Par la technique d'irradiation aux rayons X, seule la formation d'atomes d'argent a été observée [77], l'agrégation en nanoparticules n'a pas encore été prouvée à notre connaissance. Cette formation d'atomes d'argent a été démontrée à travers la spectroscopie de Résonance de Spin Electronique (RSE). Les atomes d'argent n'absorbant pas dans le visible, la seule couleur induite par l'irradiation aux rayons X est donc celle liée aux défauts créés dans le verre [72]. La coloration due à la formation de nanoparticules n'est obtenue que grâce à un traitement thermique supplémentaire.

Cette technique est donc limitée car elle ne permet pas à elle seule la croissance de nanoparticules. Une autre limitation est que la réduction des ions Ag^+ est un processus instable, les atomes formés pouvant en effet se redissoudre, même à température ambiante [69]. De plus, une irradiation avec une puissance ou une durée plus élevée favorise l'oxydation des ions Ag^+ en Ag^{++} selon le mécanisme décrit par la réaction :



1.2.4 Autres techniques

Des nanoparticules d'argent ont également été formées par irradiation par des électrons dans des verres soda-lime échangés à l'argent [78]. Le mécanisme de précipitation des nanoparticules d'argent dans le verre est toujours le même que celui décrit dans le cas du recuit thermique. Cette technique permet d'obtenir des nanoparticules très petites ($\varnothing < 10$ nm) et concentrées avec une distribution en taille très étroite. Nous avons d'ailleurs remarqué lors des analyses MEB (Microscopie Electronique à Balayage) effectuées sur nos verres échangés aux ions Ag^+ , que des nanoparticules de tailles < 10 nm étaient formées sous le faisceau électronique du MEB lorsque la tension appliquée était supérieure à 10 kV avec un temps d'acquisition de quelques dizaines de secondes.

L'implantation ionique permet également d'élaborer des nanoparticules enrobées dans une matrice. Cette technique consiste à bombarder un matériau par des ions accélérés avec une certaine énergie, jusqu'à la sursaturation de la matrice en atomes implantés, pour provoquer la formation de particules dans une région proche de la surface. Plus de détails sont donnés dans la thèse de D'Orléans [61] qui a employé cette technique pour l'élaboration de nanoparticules de cobalt dans la silice.

L'ablation laser est une autre technique basée sur l'utilisation des lasers pulsés à haute énergie sur une cible dans le but de vaporiser une partie de cette cible sous forme de particules pour ensuite les condenser sur un substrat. La croissance de nanocristaux par condensation des espèces émises à partir de la cible peut alors se produire lorsqu'on est dans une gamme de pression bien définie (0,5 à

100 mbar). La taille des nanoparticules dépend de la nature du gaz porteur, de sa pression et de l'intensité des impulsions laser. Contrairement à l'irradiation dans un verre échangé, il s'agit ici de la réalisation de couches minces provenant d'un matériau appelé « cible » sur un autre matériau appelé « substrat ».

1.2.5 Irradiation laser continue

Jusque là, les techniques physiques de croissance de nanoparticules dans les verres dopés Ag^+ que nous connaissons ne favorisent que la formation de nanoparticules d'argent de faible diamètre, ce qui exclut l'utilisation de ces techniques pour des applications nécessitant de plus grosses nanoparticules. Par exemple, les applications de détection basées sur l'effet Raman exalté (SERS), nécessitent des nanoparticules de quelques dizaines de nm de diamètre [3]. Les seuls résultats existant dans la littérature sur l'utilisation de méthodes physiques permettant d'atteindre ces tailles de nanoparticules concernent l'irradiation par laser continue dans le domaine du visible de verres contenant au préalable des nanoparticules d'argent de faible diamètre (ces derniers sont appelés dans la littérature, verres nanocomposites) [79]. L'augmentation de température à l'origine de la diffusion et de l'agrégation des nanoparticules est ici liée à l'absorption du laser visible à 488 nm par les nanoparticules initialement créées dans le verre. Récemment, une technique physique d'irradiation laser UV continue sur des verres soda-lime dopés Ag^+ , permettant d'obtenir des nanoparticules de taille allant jusqu'à plus de 80 nm a été développée au laboratoire Hubert Curien [80]. A notre connaissance, aucun résultat n'existait dans la littérature sur l'utilisation de cette technique pour la croissance de nanoparticules dans des verres dopés, ne contenant au préalable que des ions.

Le premier article sur l'utilisation de laser UV continu pour la croissance de nanoparticules d'argent dans des verres échangés a été publié à notre connaissance en 2009 par Goutaland *et al.* [80]. Dans cette première étude, la technique d'irradiation laser UV continue et le recuit thermique ont été combinés simultanément pour la croissance de nanoparticules dans des verres soda-lime échangés Ag^+ . L'idée était de trouver une méthode alternative et plus efficace par rapport à la méthode conventionnelle, très employée dans la littérature et qui consiste à traiter successivement les verres dopés par irradiation laser pulsée suivie du recuit thermique. En effet, comme on l'a déjà vu, l'irradiation laser pulsée permet la croissance de petites nanoparticules ; le recuit thermique de verre contenant au préalable des nanoparticules de faible diamètre favorise ensuite leur croissance mais celle-ci est limitée (< 40 nm) car au delà d'une certaine température ou durée de traitement, ces nanoparticules peuvent se réoxyder en Ag^+ [81], entraînant donc leur dissolution. C'est pour s'affranchir de cette limitation que Goutaland a émis l'hypothèse qu'en chauffant le verre échangé en même temps que l'irradiation laser est appliquée, on pourrait limiter l'oxydation de l'argent en réduisant immédiatement via le laser, les atomes qui se seraient oxydés. Cela aurait l'avantage, en plus d'accroître la taille et la concentration des nanoparticules, d'abaisser les densités de puissances nécessaires. Les caractérisations expérimentales par spectroscopie d'absorption UV-Visible des premières manipulations réalisées ont permis de confirmer cette hypothèse. En effet, celles-ci ont montré que, pour des densités de puissance laser et des températures de recuit identiques, les pics

d'absorption sont plus intenses lorsqu'on effectue simultanément l'irradiation laser et le recuit thermique que lorsqu'on emploie de manière successive de ces deux techniques. Mais si cette technique s'est avérée plus efficace en ayant permis d'accroître la concentration de nanoparticules formées, en favorisant la réduction et en limitant l'oxydation de l'argent, les tailles de nanoparticules obtenues par ce biais restaient toujours faibles (de l'ordre de quelques nanomètres) pour les applications visées. En continuant ces recherches, Goutaland s'est rendu compte que l'irradiation laser UV seule appliquée sur les verres dopés Ag^+ avec des densités de puissance plus élevées permettait de s'affranchir de cette limitation en taille. Il a ainsi montré que grâce à cette simple technique d'irradiation laser UV continue, il est possible de faire croître de très grosses nanoparticules (diamètre > 100 nm) susceptibles d'être utilisées pour les applications de détection SERS. L'obtention de ces grosses nanoparticules a été attribuée à la très forte élévation locale de température ($\gg T_f$) due à la très forte absorption du verre dans l'UV, alors que le recuit thermique combiné à l'irradiation laser pulsée (que ce soit de manière simultanée ou successive) doit être effectué à des températures inférieures à T_f pour éviter de ramollir le verre. L'irradiation laser UV continue est donc un processus photothermique original car les profils et valeurs de températures obtenus sont très distincts de ceux de l'irradiation laser pulsée seule ou combinée au recuit thermique.

La recherche des conditions optimales et la compréhension des phénomènes intervenant lors de la croissance de nanoparticules d'argent dans les verres soda-lime échangés à l'argent via cette technique d'irradiation laser UV continue a occupé une grande partie de ma thèse. Sur la compréhension des phénomènes, étant unanimement admis que la croissance de nanoparticules dans les verres échangés est un processus purement thermique, plusieurs études ont été effectuées sur l'effet thermique induit par laser. Le modèle basique de traitement thermique par laser a été développé par Lax *et al.* [82] en 1977, qui a étudié pour la première fois la distribution de température dans et autour de la zone insolée. Ensuite, plusieurs autres modèles ont été développés en vue d'applications à des cas spécifiques. Le cas d'irradiation laser continue dans le visible sur des verres composites a récemment été abordé [83, 84]. Nous nous sommes basés également sur le modèle de Lax en l'adaptant à notre cas (irradiation laser UV continue) pour confirmer les résultats expérimentaux que nous avons obtenus ainsi que pour consolider les interprétations que nous en avons faites. Dans le chapitre 4, nous présenterons les modèles ainsi que les résultats et interprétations que nous en avons faites.

1.3 Cas spécifique de croissance des nanoparticules d'or dans le verre

Tout comme dans le cas de l'argent, la croissance de nanoparticules d'or dans le verre est un processus qui a souvent lieu en deux étapes. La première consiste en l'introduction des espèces sous forme ionique. La seconde, par des traitements ultérieurs, consiste à faire croître les nanoparticules à partir de ces espèces ioniques. Cependant, contrairement à l'argent, la synthèse de nanoparticules d'or dans les verres silicatés est une expérience extrêmement délicate. D'ailleurs, il n'existe que peu

de résultats disponibles dans la littérature sur ce sujet. Nous allons citer les quelques méthodes généralement employées pour cela.

- Les xérogels silicatés obtenus par voie sol-gel sont moins hostiles à l'incorporation de l'or. Récemment, El Hamzaoui *et al* ont montré la possibilité de former des nanoparticules d'or dans des matrices vitreuses synthétisées par voie sol-gel [85, 86]. L'or a été introduit sous forme ionique en immergeant le xérogel dans une solution d' HAuCl_4 . Ensuite, la réduction puis la croissance des nanoparticules d'or ont été réalisées par irradiation laser pulsée ou continue.
- Dans les verres synthétisés par voie de fusion, la méthode la plus largement employée est l'introduction de l'or sous forme de sel ou d'oxyde dans le mélange vitrifiable. Par des traitements ultérieurs (irradiation et/ou recuit thermique), les nanoparticules croissent [87, 88]. Sachant que seules de très faibles proportions d'or peuvent être introduites dans le mélange vitrifiable, on ne peut, de ce fait, former que des nanoparticules de petites tailles et faiblement concentrées.
- Il est également possible de déposer une fine couche d'or à la surface du verre puis, par irradiation laser pulsée, former les nanoparticules d'or [89].
- Récemment, l'incorporation de l'or sous forme ionique a été rendue possible grâce à la technique du poling thermique (voir paragraphe 4.2 du chapitre 1). C'est le seul moyen physique connu pour incorporer des ions Au^{3+} dans les verres silicatés obtenus par voie de fusion après leur élaboration. Par contre, il n'existe aucune étude publiée faisant état de la croissance de nanoparticules d'or dans un verre soda-lime dopé Au^{3+} .

2. Déformation/Dissolution des nanoparticules initialement créées dans le verre

Nous avons vu précédemment que plusieurs techniques peuvent être utilisées pour former des nanoparticules sphériques enrobées dans un diélectrique. Nous savons par ailleurs que les propriétés (donc les applications potentielles), notamment la RPS de ces nanoparticules, dépendent fortement de la taille, de la forme ainsi que de la distribution de ces nanoparticules. Pour obtenir de nouvelles propriétés, un certain nombre de méthodes telles que le poling thermique, l'irradiation laser pulsée et le recuit thermique peuvent être utilisées sur des verres nanocomposites pour, soit modifier la forme sphérique initiale des nanoparticules, soit pour les redissoudre. Il faut tout de même noter que ces déformations/dissolutions n'ont été démontrées que dans les cas où les inclusions sont de petites tailles (de l'ordre de quelques nanomètres de diamètre). La déformation des nanoparticules sphériques au départ entraîne très souvent la formation de nanoparticules de forme sphéroïdale (oblates ou prolates) ou oblongue et la dissolution permet soit une réduction de taille, soit une disparition totale, entraînant un « blanchiment » du substrat contenant au préalable les nanoparticules. Les applications potentielles de ce genre de phénomènes sont nombreuses : notamment le recyclage de verre, la fabrication de polariseurs, de commutateurs, etc.

Lors de nos travaux, nous avons également montré que par simple irradiation laser UV continue avec une densité de puissance appropriée, il est possible de réaliser ces phénomènes de déformation et de dissolution de nanoparticules dans des verres dopés Ag^+ . Ces cas seront traités dans le chapitre 5. Nous allons d'abord, dans les deux paragraphes qui suivent, faire une revue bibliographique des principaux résultats disponibles sans avoir la prétention d'être exhaustif sur le sujet.

2.1 Déformation des nanoparticules

La déformation de nanoparticules initialement créées dans le verre a lieu soit par l'application d'un champ électrique, soit par une irradiation laser pulsée (en général par laser femtoseconde). Comme nous l'avons dit précédemment, les géométries généralement obtenues sont des sphéroïdes. Ces sphéroïdes, contrairement aux nanoparticules sphériques ayant une bande d'absorption unique quelle que soit la polarisation de la lumière, présentent un dichroïsme (l'absorption change en fonction de la polarisation de la lumière) dans leur spectre d'extinction, c'est là où réside leur intérêt. Une illustration expérimentale de ce phénomène est donnée dans la figure 28 qui montre l'effet de la déformation de nanoparticules d'argent sphériques sur leur spectre d'extinction [90].

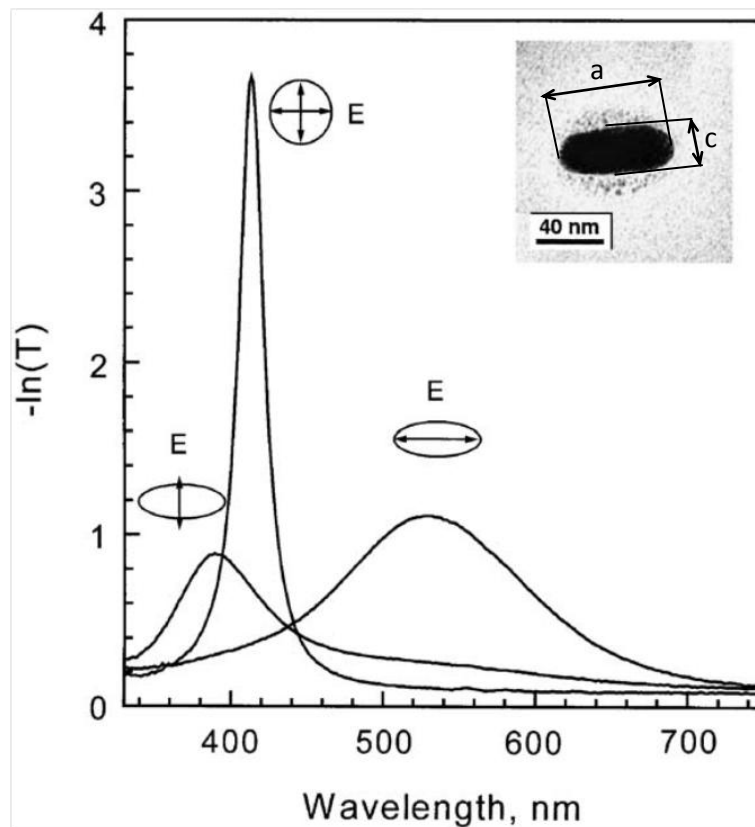


Figure 28 : spectre d'extinction des nanoparticules originales (sphériques) et des nanoparticules d'argent oblongues (obtenues par irradiation laser femtoseconde à 400 nm) présentes dans un verre soda-lime. L'image insérée en haut à droite de la figure est une image obtenue par microscopie électronique en transmission d'une particule déformée. D'après Podlipensky et al. [90].

On constate que la résonance plasmon habituelle des nanoparticules d'argent sphériques située autour de 400 nm (413 nm dans notre exemple) se scinde en deux selon la polarisation de la lumière lorsque ces particules initialement sphériques sont déformées en nanoparticules de forme oblongue.

Le décalage entre ces deux bandes (quantité de dichroïsme induit) est directement corrélé au ratio a/c (a représentant la longueur du grand axe et c celle du petit axe) entre les deux axes des sphéroïdes ou oblongs formés [91, 92]. Ce phénomène ouvre des perspectives d'application dans la fabrication de micropolariseurs travaillant dans la région du spectre visible et proche-IR [93, 94]. Dans les lignes qui suivent, nous allons présenter sommairement les deux techniques (irradiation laser pulsée et poling thermique) employées pour former ces sphéroïdes à partir de nanoparticules initialement sphériques.

- La technique d'irradiation laser pulsée s'est montrée être un moyen efficace de modification de la forme de nanoparticules initialement sphériques, enrobées dans une matrice de verre. L'orientation des axes de symétrie des sphéroïdes formés dépend de la direction de polarisation du laser. Les mécanismes induisant ces déformations sont encore assez peu connus même s'ils semblent provenir de l'interaction électromagnétique entre le laser et les nanoparticules. Par contre, on sait que le phénomène dépend des paramètres d'irradiation tels que la durée de pulse et la longueur d'onde λ des irradiations [91]. Plus ces durées sont faibles, plus le gap entre les polarisations perpendiculaire (P) et parallèle (S) est élevé. C'est d'ailleurs sans doute la raison pour laquelle les lasers femtosecondes sont les plus largement utilisés dans ce domaine. Par ailleurs, Stalmashonak *et al.* [93] ont montré que la concentration de nanoparticules au départ possède une influence notable sur l'efficacité du phénomène. Pour avoir un grand contraste entre les deux pics d'absorption induits par le dichroïsme (autrement dit un grand ratio a/c), il est nécessaire d'avoir des concentrations de nanoparticules assez élevées au départ. Cependant les résultats expérimentaux montrent que lorsque le ratio entre les axes des sphéroïdes formés est trop élevé, une irradiation supplémentaire entraîne la dissolution partielle des nanoparticules. Un autre paramètre influant est la longueur d'onde utilisée. Il est prouvé que l'irradiation à une seule longueur d'onde admet un maximum du ratio a/c autour de 3, ce qui limite donc les applications potentielles [92]. Stalmashonak *et al.* ont récemment montré qu'en irradiant successivement le verre composite avec deux longueurs d'onde dont la première est plus petite, il est possible de dépasser cette limitation et ainsi d'améliorer le rapport de forme des nanoparticules et donc le dichroïsme induit [92, 95]. Bien évidemment, l'intensité du faisceau laser agit en faveur de la déformation des nanoparticules. Cependant, une intensité trop élevée entraîne également une destruction partielle des nanoparticules. Pour limiter cet effet et ainsi maximiser le dichroïsme, Stalmashonak *et al.* ont proposé une méthode qui s'est avérée très efficace et qui consiste en des procédures d'irradiations multiples (avec des longueurs d'onde croissantes) intercalées avec des recuits thermiques [93]. Le recuit thermique entraînant la recombinaison des défauts créés par les irradiations laser, empêchant ainsi l'oxydation des nanoparticules.
- Le poling a été également avéré comme un moyen de déformation des nanoparticules sphériques enrobées dans le verre [96, 97, 98]. Mais cette technique est moins efficace et donc rarement utilisée du fait de la dissolution des nanoparticules qu'elle entraîne. Le dichroïsme induit par poling s'est avéré dépendant de la durée t de polarisation, de l'intensité du champ électrique, de la température ainsi que de la concentration initiale en

ions métalliques présents dans le verre [96]. Par ailleurs, pour optimiser le dichroïsme induit par poling, il est nécessaire que le champ électrique appliqué soit parallèle à la surface du substrat [96].

- Notons enfin que la déformation des nanoparticules est un phénomène qui peut être réversible. Par exemple, un recuit à température modérée permet de retrouver la forme sphérique « originale » des nanoparticules [99] qui peuvent à nouveau être déformées.

2.2 Dissolution des nanoparticules

La RPS des nanoparticules est également fortement dépendante de leur taille. Etant très difficile de contrôler avec précision les tailles de nanoparticules lors de leur élaboration via les procédés physiques énumérés en 1.2, les traitements post-croissance qui permettent d'adapter les tailles de nanoparticules aux applications visées sont donc très utiles. Plusieurs groupes de recherche ont montré la possibilité de dissoudre partiellement ou totalement les nanoparticules initialement créées grâce au recuit thermique [77, 81], à l'irradiation laser pulsée intense [100, 101] ou au poling thermique [102, 103]. Nous allons brièvement présenter chacune de ces méthodes en se focalisant sur les paramètres influant sur la dissolution des nanoparticules ainsi que sur le mécanisme de dissolution proposé.

- Chen *et al* [77] ont montré que le recuit thermique à haute température de verre contenant initialement des nanoparticules d'argent favorise la dissolution de ces nanoparticules. Le mécanisme proposé est le suivant : à haute température des défauts instables sont créés dans le verre et les électrons disponibles servent à la recombinaison de ces défauts. Pour respecter l'équilibre redox dans le verre, les atomes d'argent s'oxydent. On peut représenter ce processus par les équations ci-dessous :



- Le processus de poling est également un moyen de dissolution des inclusions métalliques. L'explication physique de cette dissolution n'est pas encore clairement comprise, même s'il apparaît très clairement que le recuit thermique joue un rôle prépondérant. On sait néanmoins que les paramètres influants sont la tension appliquée, la température et la durée du traitement [104].
- L'irradiation laser pulsée à forte densité de puissance est aussi un moyen de dissolution de nanoparticules métalliques enrobées dans un verre. La dissolution est attribuée ici aussi à un phénomène thermique [100, 101].

Tout comme la déformation des nanoparticules, le processus de dissolution est un phénomène réversible, c'est à dire que l'on peut faire « disparaître » puis « réapparaître » les nanoparticules par un processus de recuit thermique/irradiation laser pulsée par exemple. En effet, la dissolution est tout simplement la formation d'ions qui par un processus inverse de traitement thermique peuvent encore se réduire en atomes puis croître en nanoparticules métalliques. Ce type de

phénomène peut trouver des applications dans le recyclage de verre, la lecture/écriture ou le stockage de données par exemple.

Conclusion du chapitre 2

Une revue bibliographique des techniques de croissance de nanoparticules métalliques disponibles dans la littérature a été présentée dans ce chapitre. L'accent a été mis sur les techniques physiques afin de les comparer à notre technique. Globalement, il s'avère que les techniques d'irradiation laser pulsée, très largement utilisées, sont limitées par la taille trop faible des nanoparticules formées, par leur dissolution quand on augmente trop la densité d'énergie déposée, mais aussi par la dégradation fréquente de l'échantillon (ablation laser). Cette limitation de la taille des nanoparticules est justement liée à la dissolution des nanoparticules préalablement formées, par leur recombinaison avec les défauts créés dans la matrice vitreuse lors de l'irradiation laser. Pour accroître davantage la taille des nanoparticules, les techniques d'irradiation laser pulsée sont généralement suivies par un recuit thermique supplémentaire. Ce recuit thermique favorise la recombinaison des défauts avec les électrons créés et donc les ions métalliques continuent à se réduire et à croître du fait de l'élévation de température. Mais la combinaison de ces deux techniques (irradiation laser pulsée + recuit thermique) ne permet d'atteindre que des tailles de nanoparticule d'environ 40 nm. La formation de trous, due à la dissolution de nanoparticules initialement créées à la surface d'un verre ou la déformation de celles-ci, a été beaucoup explorée ces dernières années. Ayant obtenu des résultats sur la dissolution/déformation de nanoparticules lors de nos expérimentations, nous avons également résumé ici les travaux portant sur les techniques alternatives que nous avons rencontrés.

Chapitre 3 : Dispositifs expérimentaux et outils de caractérisation

Introduction du chapitre 3

La majeure partie des travaux expérimentaux réalisés au cours de cette thèse a porté sur la croissance contrôlée de nanoparticules métalliques (argent et/ou or), incorporées dans des lames de verre soda-lime, par insolation laser ultraviolette continue. Une fois les nanoparticules métalliques formées, il nous a évidemment fallu connaître leur morphologie et leurs propriétés optiques. Enfin, nous avons testé la capacité de ces nanoparticules à générer un effet SERS permettant la détection de certaines espèces chimiques très faiblement concentrées. Nous nous proposons, dans ce chapitre, de décrire l'ensemble des techniques expérimentales utilisées pour mener à bien ces différentes étapes expérimentales.

La croissance des nanoparticules d'argent et/ou d'or par insolation laser nécessite d'incorporer, au préalable, des ions métalliques Ag^+ et/ou Au^{3+} dans des lames de verre commercial. Pour ce faire, nous avons utilisé l'échange ionique (pour les ions Ag^+). L'effet de cette technique a été validée par la spectroscopie des lignes noires (M-Lines), qui permet de connaître le profil d'indice (donc de concentration en ions Ag^+) dans le verre après échange d'ions. Les ions Au^{3+} ont, quant à eux, été incorporés dans le verre par poling thermique (Au^{3+}), le courant du poling permettant de suivre son évolution. Nous expliquerons tout d'abord le choix du verre puis décrirons les techniques expérimentales de l'échange d'ions, du poling thermique, puis de M-Lines.

Une fois les ions métalliques incorporés dans le verre, les échantillons dopés ont été insolés à 244 nm en focalisant plus ou moins fortement le laser sur la surface du verre. Nous expliquerons rapidement le protocole expérimental d'insolation, en insistant sur la technique originale que nous avons développée pour pouvoir insoler les échantillons pendant des temps « très courts » (jusqu'à une durée d'exposition laser de 200 μs).

Après croissance des nanoparticules, nous avons caractérisé leur morphologie par différentes techniques de microscopie, dont nous expliquerons le principe. La mesure de la RPS des nanoparticules a été effectuée, dans le domaine spectral ultraviolet-visible, de façon « classique » avec un spectrophotomètre ou avec un spectrophotomètre couplé à un microscope confocal permettant d'obtenir une résolution spatiale de quelques μm . Nous décrirons brièvement les deux types de mesure. Le spectrophotomètre couplé au microscope confocal a également été utilisé pour mesurer les spectres Raman de différentes espèces chimiques déposées (en solution liquide) sur les lames de verre contenant les nanoparticules et ce afin de quantifier un éventuel effet SERS.

1. Protocole de préparation des échantillons

1.1 Les lames de verre utilisées

Le choix du verre a été dicté par une composition compatible avec les techniques d'échange d'ions et de poling thermique, c'est-à-dire contenant une proportion non négligeable d'ions alcalins, notamment Na^+ . Nous avons choisi des verres commerciaux de type soda-lime, transparents dans le visible, fournis par la société LEYBOLD OPTICS. La composition chimique de ces verres n'a pas été fournie par le fabricant mais on sait tout de même qu'ils contiennent une proportion « élevée » de sodium (une dizaine de %) dont on a vu l'intérêt dans le processus d'échange ionique vu au paragraphe 4.1 du chapitre 1. Pour avoir une idée sur les autres éléments susceptibles de se retrouver dans ce type de verre, nous donnons un exemple de composition exprimé en % massique, tiré de la littérature [54]: 69.6 % de SiO_2 , 15.2 % de Na_2O , 1.1 % de K_2O , 2.6% de Mg, 6.5 % de CaO , 5,1 % de MgO , 1,8 % de Al_2O_3 , 0.4 % de SO_3 , 0.2% de TiO_2 et 0.1 % de traces d'autres éléments.

Les lames de verre, de dimension $5 \times 5 \text{ cm}^2$ et d'épaisseur 1 mm, sont fournies avec un état de polissage permettant d'effectuer « directement » les mesures optiques (absorption, Raman) après les différents traitements (échange d'ions/poling puis insolation laser). Une des faces des lames contient de l'étain adsorbé lors du refroidissement des verres (technique du « flottage », voir chapitre 1, paragraphe 1.2), pour assurer une excellente planéité à la face « floatée ». Sachant que l'étain peut présenter une certaine photosensibilité sous insolation laser [13], qui peut « compliquer » l'interprétation physique des résultats observés, nous n'avons insolé que la face ne contenant pas d'étain dans toutes les manipulations décrites dans cette thèse. On reconnaît cette face par sa fluorescence plus élevée à la lumière UV avec une faible puissance.

1.2 Echange ionique à l'argent

Les mécanismes physico-chimiques qui permettent de remplacer des ions Na^+ par des ions Ag^+ dans le verre ont été décrits au paragraphe 4.1 du chapitre 1. Dans la pratique, l'échange d'ions consiste à immerger une lame de verre dans un mélange de sels fondus de nitrates d'argent (AgNO_3) et de nitrate de sodium (NaNO_3) dans des proportions contrôlées, tout en maintenant l'ensemble à une température constante. Le rapport de concentration $[\text{AgNO}_3]/[\text{NaNO}_3]$, la température d'échange et la durée de l'échange sont fixés pour obtenir une concentration en ions Ag^+ , à la surface du verre, et une épaisseur échangée appropriées à la croissance de grosses nanoparticules « très » concentrées. Dans notre cas, nous avons déterminé qu'une température d'échange entre 320 et 370°C, une durée d'échange entre 5 et 15 minutes, pour un rapport de concentration (% molaire) $[\text{AgNO}_3]/[\text{NaNO}_3]$ de 90/10 étaient adaptés pour faire croître des nanoparticules d'argent de taille et de concentration adaptées à l'observation de l'effet SERS. Il faut noter que François Goutaland et Nadège Ollier avaient déterminé, avant le début de ma thèse, les paramètres expérimentaux de l'échange d'ions, en se basant sur les résultats disponibles dans la littérature [44, 105].

L'échange d'ions a été effectué avec un four disponible au laboratoire, équipé d'une régulation de type « Proportionnelle Intégrale Dérivée » (P. I. D.) permettant une stabilisation acceptable de la

température de consigne (2 à 3°C de variation autour de la consigne). Le mélange des sels est contenu dans un bécher en pyrex, capable de résister aux températures de travail et surtout qui n'interagit que très peu avec les sels fondus. Ce mélange est introduit dans le four à température ambiante puis porté à la température de consigne, mesurée avec un thermocouple plongé dans le mélange de sels fondus. Simultanément, les lames de verre sont préchauffées dans une étuve maintenue à 200°C, afin d'éviter un choc thermique trop important lors de l'introduction dans le mélange de sels fondus. Un tel choc pourrait provoquer des contraintes mécaniques trop importantes (cassure de l'échantillon). Une fois la température du bain stabilisée, les échantillons sont introduits dans le four par son ouverture supérieure, en s'aidant de gants et de pinces. Sur la figure 29, nous présentons une photo du four utilisé.



Figure 29 : photographie du four utilisé pour l'échange ionique.

Les lames sont traitées successivement et la quantité de sels fondus est telle qu'une dizaine de ces lames peut être échangée, avant que la concentration en ions Ag^+ dans le bain ne diminue de façon trop importante pour permettre de conserver une concentration en ions Ag^+ constante dans toutes les lames de verre traitées. Après échange, les deux faces des lames prennent une coloration jaunâtre caractéristique de la présence d'ions Ag^+ . Après refroidissement à l'air ambiant, les lames sont rincées à l'eau du robinet pour enlever le résidu de sel sur les deux faces. Avant de les caractériser ou de les traiter, les lames sont nettoyées avec de l'éthanol.

1.3 Poling thermique

Comme expliqué dans le chapitre 1, paragraphe 4.2, les métaux multivalents ne s'échangent pas avec le sodium du verre. Par conséquent, il nous a fallu utiliser une autre technique expérimentale pour incorporer des ions Au^{3+} dans les lames de verre. Nous avons utilisé la technique de diffusion d'ions assistée par champ électrique, aussi appelée poling thermique, technique développée récemment (dans le cas de son utilisation pour le dopage) par une équipe de chercheurs italiens [57].

L'élément métallique dopant (pour nous, l'or) est déposé sous forme de film mince de 100 ou 200 nm d'épaisseur, sur la face « non floatée » des lames de verre. Deux techniques différentes ont été utilisées pour ce dépôt :

- la pulvérisation magnétron radiofréquence réalisée au laboratoire Phlam-Groupe photonique IRCICA (UMR CNRS 8523) de l'Université de Lille 1, avec lequel nous avons collaboré au cours de cette thèse. Sur la face floatée, un dépôt de 200 nm d'or a été effectué pour aider au contact électrique.
- l'évaporation par effet Joule réalisée au sein du laboratoire Hubert Curien à Saint-Etienne. La fine couche d'or a été déposée sur la face non floatée sous un vide de 10^{-6} mbar. La vitesse de dépôt a été fixée à 15 Å/s. Par cette méthode, nous n'avons pas effectué de dépôt sur la face floatée.

Aucune influence notable de la technique de dépôt et de l'épaisseur de la couche déposée n'a été observée lors du poling, ce qui indique que les couches déposées ont les « mêmes propriétés électriques ». De plus, le dépôt d'or sur la face floatée ne s'est pas avéré pertinent. C'est pourquoi nous avons décidé par la suite de ne « poler » que les verres qui ont subi un dépôt préalable par évaporation par effet joule de 100 nm d'or uniquement sur la face non floatée.

Une fois la couche métallique déposée, les lames sont prêtes à être traitées par le procédé de poling thermique. Le poling a, quant à lui, été entièrement réalisé au sein du laboratoire PhLam, avec l'aide précieuse de Gilbert Martinelli. La figure 30 montre une photo du montage et la figure 31 montre le schéma électrique correspondant.



Figure 30 : photo du dispositif expérimental pour la réalisation du poling thermique.

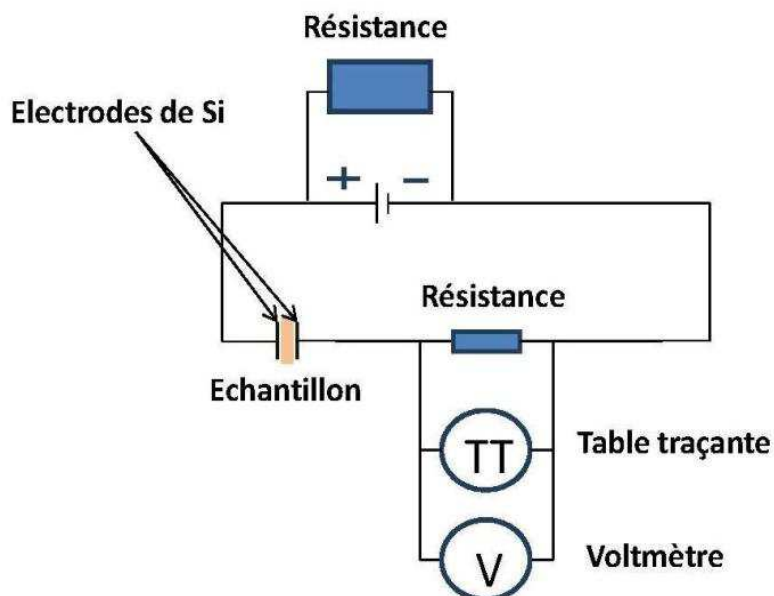


Figure 31 : schéma électrique du dispositif expérimental du poling thermique

Le dispositif est composé :

- de deux électrodes en Si (à noter cependant que des électrodes de type métallique ont également été testées et ont bien fonctionné) entre lesquelles l'échantillon est pris en sandwich.
- d'un générateur, qui délivre une tension continue appliquée entre les deux faces des lames du verre, par l'intermédiaire de deux électrodes de Si ;
- d'un four dans lequel se trouve l'échantillon ;
- d'une table traçante pour enregistrer la tension dans le circuit lors de l'application du champ électrique ;
- d'un voltmètre ;
- d'une résistance de charge ($330\ \Omega$) à travers laquelle est mesurée la tension et donc le courant parcourant le circuit ;
- d'une grande résistance ($10\ \text{k}\Omega$), montée en parallèle avec le reste du circuit, qui protège les éléments du circuit en cas de « claquage » de l'échantillon.

Avant de les « poler », les lames sont découpées en quatre pour limiter la consommation d'échantillons et donc le nombre de dépôts d'or. L'or déposé sur les bords des lames est enlevé (par frottement car la couche déposée n'adhère que peu au verre) pour éviter la circulation des courants de fuite latéraux, qui peuvent court-circuiter le verre et empêcher le processus de poling thermique. Les échantillons ainsi que les électrodes ont été nettoyés à l'éthanol dans un bain à ultrason avant poling. Les échantillons sont ensuite préchauffés à 200°C pendant 30 minutes pour uniformiser le sodium contenu dans le verre puis refroidis car les échantillons chauffés seraient très difficiles à manipuler lors du poling. L'introduction du verre dans le four pour le traitement par poling se fait de manière progressive afin d'éviter un choc thermique. Une fois l'échantillon complètement introduit

dans le four, on attend environ une dizaine de minutes (temps nécessaire à la stabilisation de la température de consigne, variant entre 50 et 500°C) pour appliquer la tension désirée (entre 100 et 500 V pour nos manipulations). Après poling, l'échantillon est retiré progressivement du four pour éviter un choc thermique et le champ électrique reste appliqué jusqu'au refroidissement complet de l'échantillon afin d'empêcher éventuellement les ions Au^{3+} de ressortir du verre. Il reste toujours un résidu d'or à la surface après poling, que l'on enlève par un nettoyage mécanique (frottement) en utilisant un papier optique imprégné d'éthanol. On retrouve également souvent du sodium « poussé » vers la face opposée à la face polée, qui est enlevé de la même manière que le résidu d'or. Suite au poling et après enlèvement des résidus d'or et de sodium sur les faces du verre, celui-ci est devenu moins transparent que le verre initial (caractéristique de la pénétration des ions Au^{3+}) mais ne présente aucune coloration nette.

Les mécanismes physico-chimiques du poling thermique ayant été détaillés dans le chapitre 1, paragraphe 4.2, seul le choix des paramètres expérimentaux (durée, température et tension) est explicité ici. Nous nous sommes appuyés sur les publications du groupe de chercheurs italiens dirigé par Gonella [48, 54, 55, 57, 59, 106] de l'université Venice Ca' Foscari (Italie) d'une part, et sur l'expérience de Gilbert Martinelli, Yves Quiquempois et Mohamed Bouazaoui du laboratoire Phlam-Groupe photonique IRCICA (UMR CNRS 8523) de l'Université de Lille 1 d'autre part. Afin de cerner les influences de la température, de la tension appliquée aux bornes de la lame de verre et de la durée de traitement, plusieurs essais ont été réalisés. Les concentrations en ions Au^{3+} dans les lames de verre restent cependant limitées par rapport à celles des ions Ag^+ après échange ionique [55]. De même, du fait de leur faible diffusivité, les ions Au^{3+} ne « rentrent » que peu profondément dans le verre avec un maximum de concentration autour de 200 nm sous la surface [60]. La mesure du profil d'indice (de concentration) $[\text{Au}^{3+}]$ n'est, de ce fait, pas possible en utilisant les M-Lines, et nécessite d'utiliser d'autres techniques, telles que la spectrométrie de masse à ionisation secondaire (en anglais « Secondary Ion Mass Spectroscopy » (SIMS)), auxquelles nous n'avons pas eu accès. Nous avons donc vérifié l'adéquation des paramètres du poling thermique en insolant les échantillons polés avec le laser UV continu immédiatement après poling. La croissance des nanoparticules d'or se caractérise par l'apparition d'une couleur rosâtre à la surface du verre, attribuée à la RPS des nanoparticules d'or. De façon pratique, nous avons donc validé les paramètres expérimentaux (durée, température et tension) en mesurant l'absorbance due à la RPS des nanoparticules d'or : une absorbance élevée indique un choix pertinent de ces paramètres. Nous avons également analysé les échantillons par la microscopie électronique à balayage pour visualiser les nanoparticules formées en surface.

Ainsi, les paramètres optimaux de poling sont : durée d'1h environ à des températures comprises entre 300 et 400°C sous une tension continue de 300 à 400 V. Les tensions et températures plus élevées entraînent le claquage de l'échantillon.

1.4 Echange d'ions et poling thermique appliqués successivement

Nous avons également étudié la possibilité de faire croître simultanément des nanoparticules d'argent et d'or par insolation laser UV continue. Bien évidemment cela nécessite d'incorporer à la fois des ions Ag^+ et Au^{3+} dans les lames de verre. Pour ce faire, nous nous sommes inspirés de la méthode de co-dopage de cobalt et d'or réalisé par Gonella *et al.* [57]. Dans cet article, les auteurs ont réalisé le dopage par ces deux éléments par poling thermique de verres ayant préalablement subi un dépôt par pulvérisation des deux éléments. Dans notre cas, nous avons d'abord échangé les lames pour incorporer les ions Ag^+ , ensuite déposé une fine couche d'or de 100 nm dessus par évaporation avant de soumettre ces lames au poling thermique. Enfin, les lames ont été insolées et l'absorbance de la zone insolée a été mesurée pour mettre en évidence une double RPS, due à la fois aux nanoparticules d'argent et aux nanoparticules d'or. Les procédures et les paramètres expérimentaux de l'échange d'ions et du poling thermique sont identiques à ceux mentionnés dans les paragraphes 1.2 et 1.3 ci-avant.

1.5 Protocole expérimental d'insolation laser continue à 244 nm

Avant le démarrage de cette thèse, la pertinence du choix d'un laser continu émettant à 244 nm pour faire croître des nanoparticules métalliques d'argent avait déjà été démontrée [80]. Le protocole expérimental des irradiations est relativement simple. Une photo du banc expérimental est montrée figure 32.

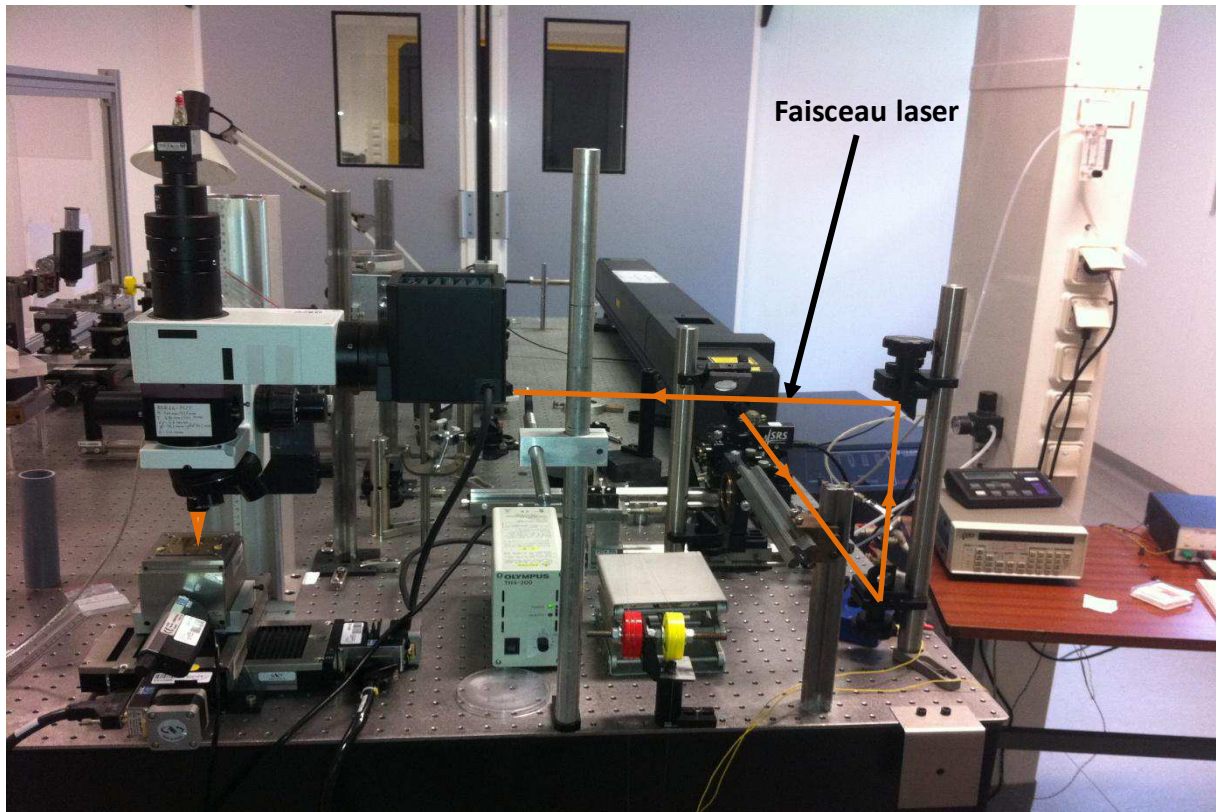


Figure 32 : photographie du banc utilisé pour les insulations UV/Vis avec $\lambda=244$ nm.

Etant donné que tous les éléments présents sur ce banc ne font pas partie de notre dispositif d'insolation, nous présentons un schéma (figure 33) montrant uniquement les éléments de notre dispositif.

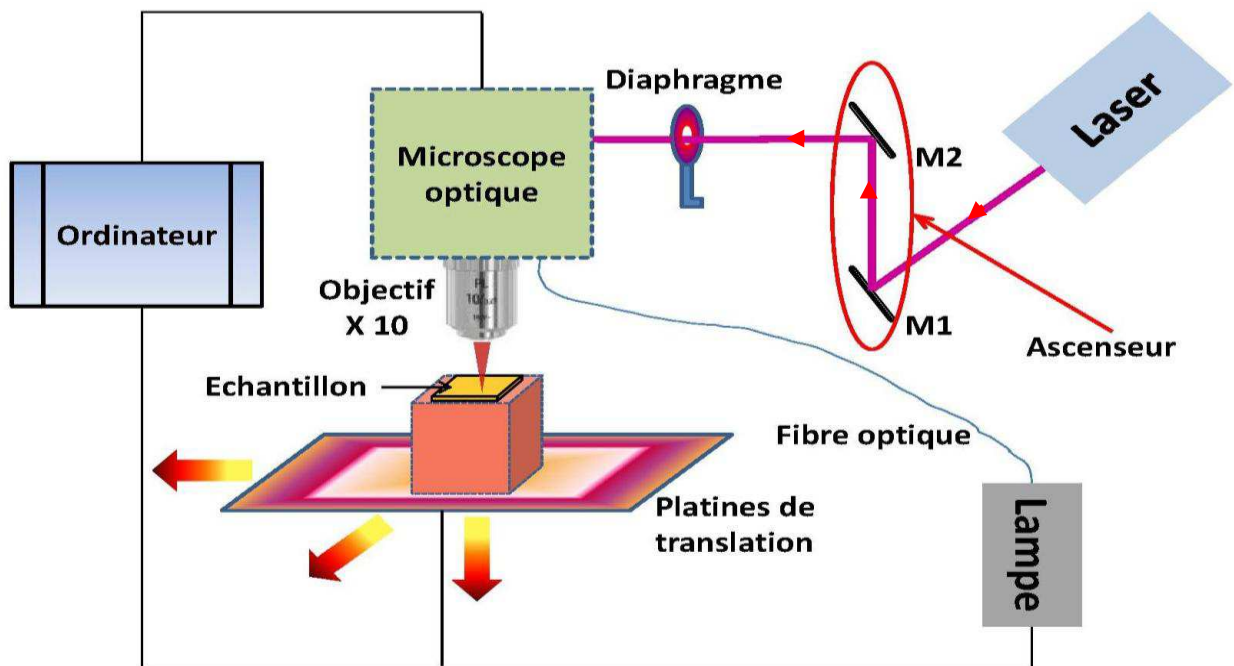


Figure 33 : schéma du dispositif optique des insulations.

Après un nettoyage à l'éthanol de la face à insoler (face ne contenant pas d'étain, « non floatée »), le laser est focalisé sur cette face avec un objectif de microscope optique de grossissement $\times 10$. La

taille du spot laser focalisé sur le verre est d'environ $10\text{ }\mu\text{m} \times 6\text{ }\mu\text{m}$, sa géométrie non sphérique est due à la cavité du laser (largeurs de $600\text{ }\mu\text{m} \times 800\text{ }\mu\text{m}$ en sortie de cavité).

La largeur de spot a été mesurée sur deux matériaux différents : premièrement, sur du verre que nous avons insolé avec une très faible puissance laser de sorte que la modification de ce dernier ne se limite qu'à la zone insolée ; deuxièmement, sur un papier thermique. Dans les deux cas, nous avons mesuré une largeur de spot $w_0 = (6 \pm 1)\text{ }\mu\text{m}$.

La puissance du laser peut être ajustée entre 0 et 200 mW environ. Néanmoins, les puissances utiles pour la croissance des grosses nanoparticules très concentrées sont comprises entre 80 et 150 mW ce qui correspond globalement à des densités de puissance comprises entre 200 et 400 kW/cm^2 environ. Au delà, le verre est complètement détérioré. Le banc d'insolation comporte un dispositif muni d'une lampe blanche et d'une caméra permettant de visualiser *in-situ* le marquage de l'échantillon.

L'échantillon est positionné sur des platines de translation « xyz ». Les platines « x et y » ont une résolution micrométrique alors que la platine « en z » (hauteur) a une résolution de l'ordre de quelques nanomètres. Le réglage de la focalisation du laser, via la platine « en z », s'est avéré particulièrement critique dans nos expériences, du fait de la faible épaisseur échangée et du profil décroissant de la concentration $[\text{Ag}^+]$ à travers cette épaisseur, ce qui justifie l'emploi d'une platine de très haute résolution spatiale. Un programme Labview permet de piloter ces platines ainsi que la durée d'ouverture du shutter optique disposé à la sortie du laser. Pour les besoins de notre étude, nous avons insolé des verres, avec ou sans déplacement de l'échantillon, et réalisé des réseaux de traits périodiquement espacés, en déplaçant l'échantillon à vitesse constante. Les durées d'insolation sont contrôlées par le shutter optique dans le cas de spots, et par la vitesse de déplacement dans le cas des traits. Les figure 34 et 35 montrent un spot laser et un « réseau » de traits laser respectivement, observés par microscopie optique en réflexion (a) et en transmission (b).

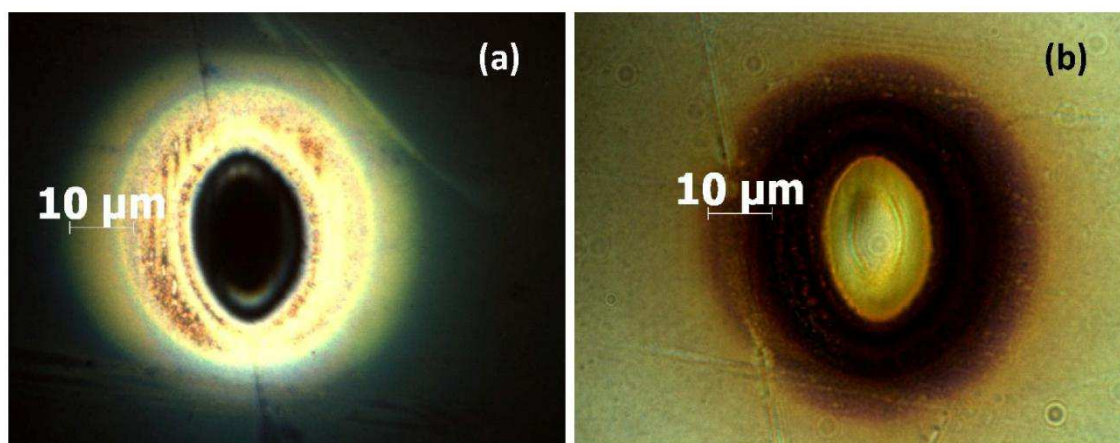


Figure 34 : microscopie optique en réflexion (a) et en transmission (b) d'un spot insolé avec les paramètres suivants : $P=100\text{ mW}$, $t=400\text{ ms}$. Les verres insolés ont été échangés pendant 10min à 340°C .

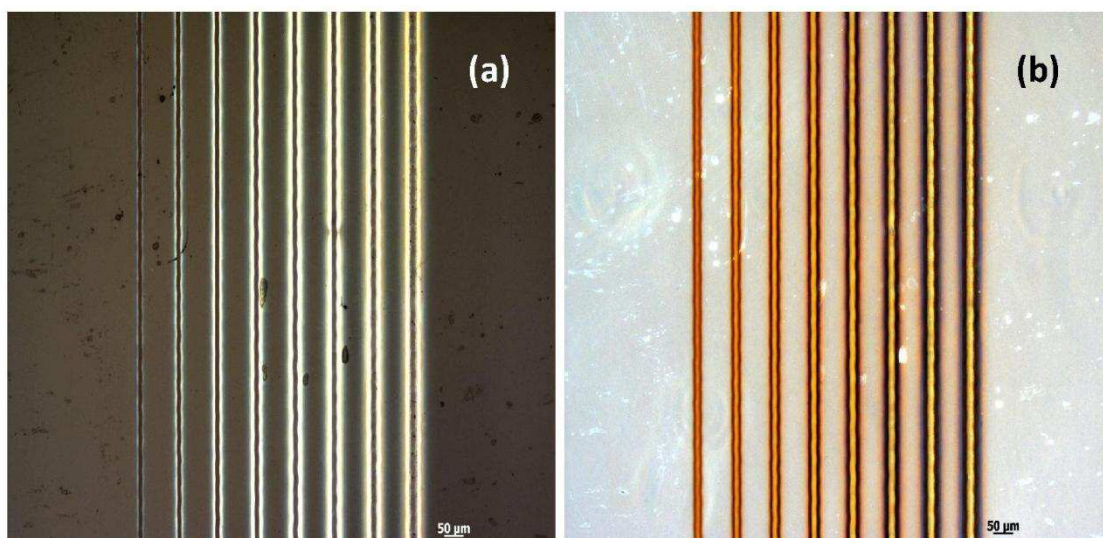


Figure 35 : microscopie optique en réflexion (a) et en transmission (b) d'un réseau de trait insolé à une vitesse de 3mm/s et une puissance variant entre 80 et 150 mW (de gauche à droite) par pas de 10 mW

La durée d'insolation et la densité de puissance laser se sont avérées être les deux paramètres clés pour contrôler la taille, la concentration et la répartition spatiale des nanoparticules.

La durée minimale d'insolation, fixée par le shutter optique, est de 4 ms. Il s'est avéré, au cours de nos études, que cette durée était trop longue pour comprendre les phénomènes physiques mis en jeu lors des « tous premiers instants » de l'insolation laser. C'est pourquoi nous avons développé un montage original expérimental permettant d'insoler les échantillons avec des durées d'insolation beaucoup plus courtes. Ce dispositif repose sur l'utilisation d'un chopper mécanique positionné en sortie du laser, équipé d'une roue de 30 ouvertures dont 29 sont occultées par de l'adhésif noir. En faisant tourner cette roue à sa fréquence maximale, soit 4 kHz, la durée de l'impulsion laser ainsi créée est de 250 µs environ. Il est donc possible d'insoler des spots pendant 250 µs mais, afin d'éviter leur chevauchement sur l'échantillon, il est nécessaire de déplacer simultanément l'échantillon à très grande vitesse (15 mm/s). La vitesse de rotation du chopper permet d'ajuster la durée d'insolation, celle-ci étant mesurée à l'aide d'une photodiode, couplée à un oscilloscope, éclairée par la réflexion (~4 %) issue d'une lame de microscope. Les figures 36a et 36b montrent respectivement la forme temporelle d'une « impulsion laser » et une série de spots obtenus pour différents temps d'insolation.

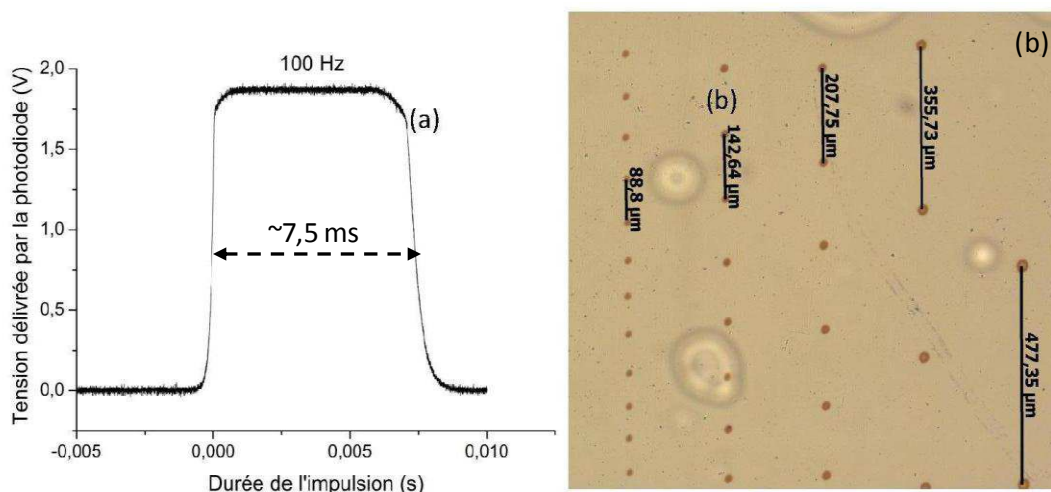


Figure 36 : (a) forme d'une impulsion délivrée par la photodiode (fréquence du chopper = 100 Hz). La largeur de l'impulsion exprimée en s donne la durée de l'insolation ; (b) série de spot insolés pour différentes durées (de la gauche vers la droite 250 μs, 330 μs, 420 μs, 720 μs à 1 ms).

2. Techniques de caractérisation

Une fois la croissance des nanoparticules métalliques réalisée, différentes techniques de caractérisation de ces nanoparticules ont été utilisées. Nous décrivons dans ce paragraphe 2 l'ensemble des techniques de caractérisation morphologiques et spectroscopiques employées. Mais avant, nous allons évoquer brièvement la caractérisation des verres échangés à l'argent avant la croissance de nanoparticules.

2.1 La spectroscopie des lignes noires (M-lines)

Une fois les lames de verre échangées, nous avons utilisé la technique dite de spectroscopie des lignes noires, que nous appellerons M-Lines par la suite (appellation commune), pour connaître la concentration en ions Ag^+ obtenue et son profil à travers l'épaisseur du verre. Cette technique de caractérisation permet d'accéder au profil d'indice de réfraction dans le verre et de remonter ensuite au profil de concentration en ions Ag^+ , ces deux quantités étant, en effet, directement proportionnelles [46].

2.1.1 Description du banc expérimental

La technique des M-Lines utilise un laser Helium-Néon ($\lambda = 632.8 \text{ nm}$), filtré par un papier calque en rotation pour assurer un éclairage homogène, élargi par un collimateur puis focalisé sur la base du prisme de couplage. Le prisme est placé sur un support muni de platines de translation suivant les 3 axes et d'une platine de rotation. Un polariseur permet de choisir le type de polarisation (TE « Transverse Electrique » ou TM « Transverse Magnétique ») de la lumière. Le système (lunette + lame semi-réfléchissante + réticule) permet de fixer l'angle zéro (incidence normale) qui correspond à la superposition entre l'image direct du réticule et celle réfléchi par la première face du prisme.

La figure 37 montre une photo du banc expérimental de mesure.

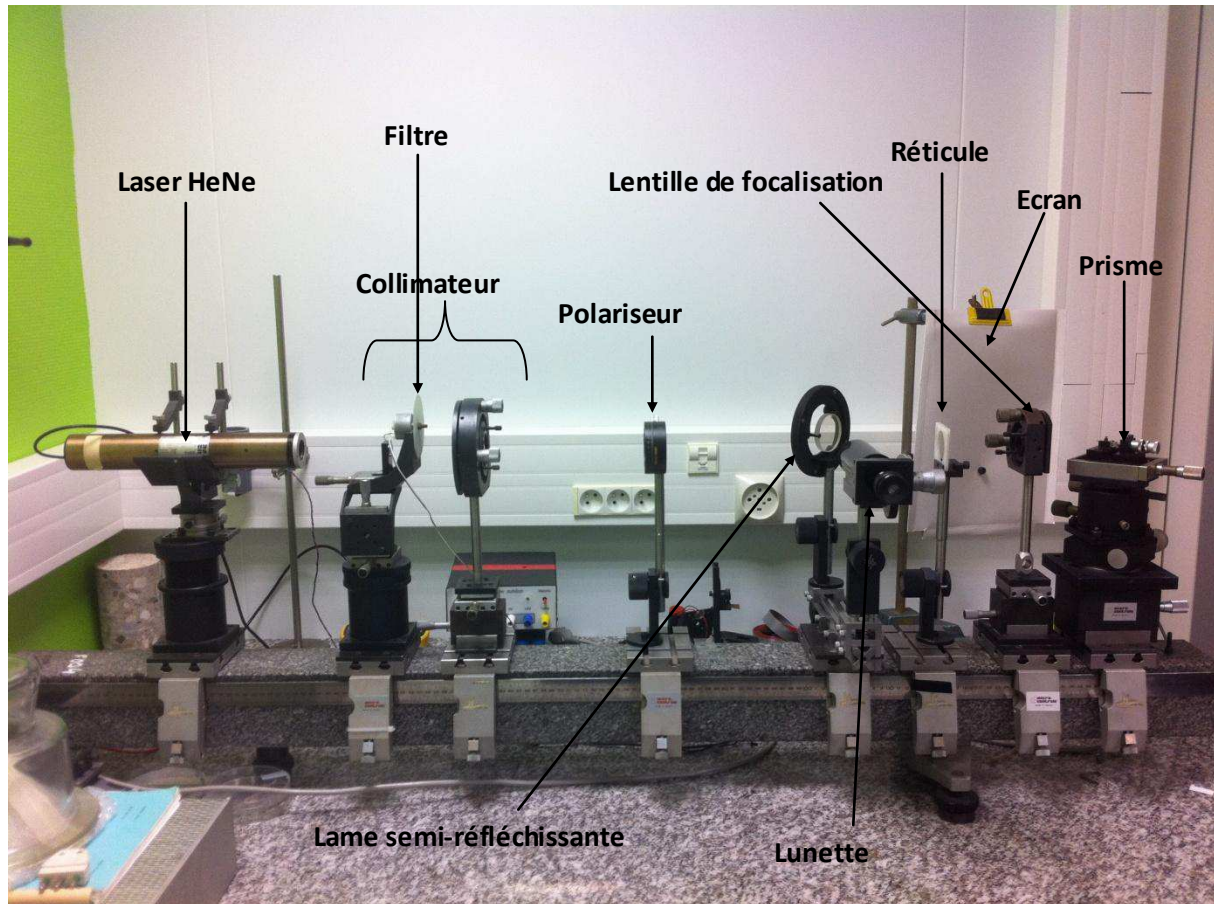


Figure 37 : photo du banc expérimental de mesure des ligne noires ou M-lines en anglais.

2.1.2 Principe de la mesure

La technique des M-Lines exploite les propriétés de guidage de la zone échangée au voisinage de la surface du verre, qui joue donc le rôle de guide plan du fait de son indice de réfraction plus élevé que celui du verre vierge. Le principe de la mesure est d'exploiter une excitation des modes guidés présents dans la couche à étudier par couplage par champ évanescent. Pour cela, la lumière laser est focalisée sur la base du prisme, contre lequel est accolée la lame échangée à analyser. Le couplage de la lumière laser dans la couche guidante est assuré par un prisme de niobate de lithium (LiNbO_3) taillé de sorte que son axe optique soit parallèle à l'axe de rotation du système et dont l'indice de réfraction en polarisation TE est : $n_p = (2,199 \pm 0,001)$. Le prisme est monté sur des platines de translation et de rotation, qui permettent d'amener le point d'impact du laser à la base du prisme (au point de serrage) et de modifier l'angle d'incidence du laser sur la face d'entrée du prisme. Une vis de serrage permet de serrer plus ou moins l'échantillon contre la base du prisme (contrôle de la largeur du gap d'air) pour exciter les différents modes du guide.

L'onde évanescente nécessaire au couplage est obtenue par réflexion totale du faisceau laser sur la base du prisme. Pour certains angles d'incidence, une partie du faisceau laser est couplée dans le guide d'onde par ondes évanescentes. Dans ce cas, le faisceau réfléchi par la base du prisme présente des lignes noires correspondantes aux différents modes apparus dans le guide (« missing lines » ou « M-Lines » en anglais). Ce principe est décrit dans la figure 38.

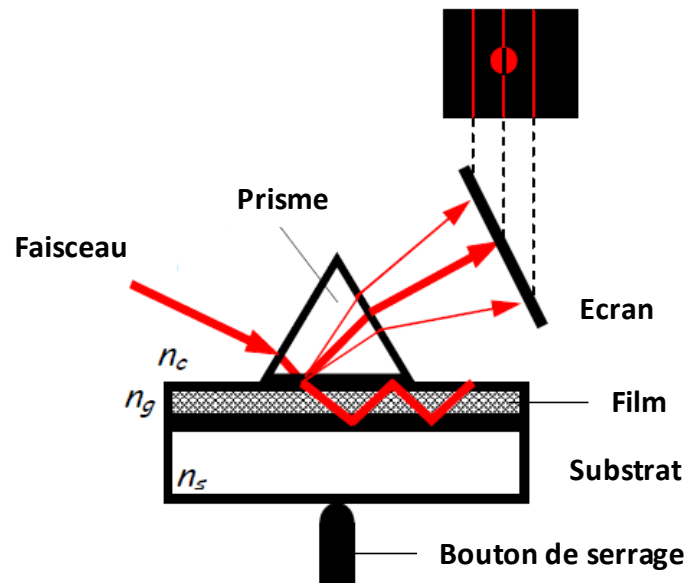


Figure 38 : principe de mesure des M-Lines.

Les indices effectifs des modes (N_m) excités sont reliés aux angles d'incidence i_p par la relation :

$$N_m = n_p * \sin \left[A + a \sin \left(\frac{\sin i_p}{n_p} \right) \right] \quad (33)$$

Où $A = (45,05 \pm 0,05)^\circ$ est l'angle au sommet du prisme et, n_p l'indice de réfraction du prisme.

Il faut noter que la mesure des angles correspondant aux M-Lines requiert un certain « savoir-faire » expérimental. Une fois les angles i_p correctement mesurés, on peut calculer les indices des modes N_m via l'équation (33). Dans le cas d'un guide à saut d'indice, ces indices de modes sont reliés à l'indice de réfraction et à l'épaisseur de la couche étudiée par l'équation de dispersion du guide d'onde : il suffit de connaître aux moins deux angles et de résoudre l'équation de dispersion pour connaître le profil d'indice de la couche guidante.

2.1.3 Détermination du profil d'indice et de l'épaisseur de la zone échangée

Dans notre cas, la couche à étudier est la couche échangée, présentant un gradient d'indice. Il ne nous est donc pas possible de déterminer directement la valeur de l'indice de surface à partir des mesures des M-Lines. En effet, la technique des M-Lines permet, à partir de la position des « n » modes, de déterminer les « n » valeurs d'indice effectif de la couche correspondante. La détermination du profil d'indice s'avère plus complexe. Il faut donc utiliser une méthode numérique pour la détermination du profil d'indice. Le choix de la valeur de l'indice à la surface du verre influence considérablement les profils d'indice obtenus, c'est pourquoi nous avons utilisé la méthode dite « WKB inverse » développée par White and Heindrich [107]. Nous avons choisi cette méthode car elle est bien adaptée au profil d'indice de nos couches et est utilisée depuis de nombreuses années au sein du laboratoire. Un programme sous Matlab permet d'exploiter le résultat du calcul de

White et Heindrich pour déterminer le profil d'indice de la couche guidante. Le profil d'indice étant directement lié à la variation de concentration des ions Ag^+ (voir chapitre 1, paragraphe 4.1), il est alors possible de déterminer les profils de concentration des ions Ag^+ dans la zone échangée, selon les conditions expérimentales (température et durée essentiellement) de l'échange d'ions. La figure 39 montre un profil d'indice Ag^+ typique pour nos conditions expérimentales. L'ajustement des points expérimentaux est obtenu à travers une fonction gaussienne dont l'équation et les paramètres sont indiqués dans le tableau inséré dans la figure.

Notre technique de mesure conduit à une incertitude de $\pm 0,003$ sur les indices obtenus et de $\pm 0,08 \mu\text{m}$ sur les épaisseurs.

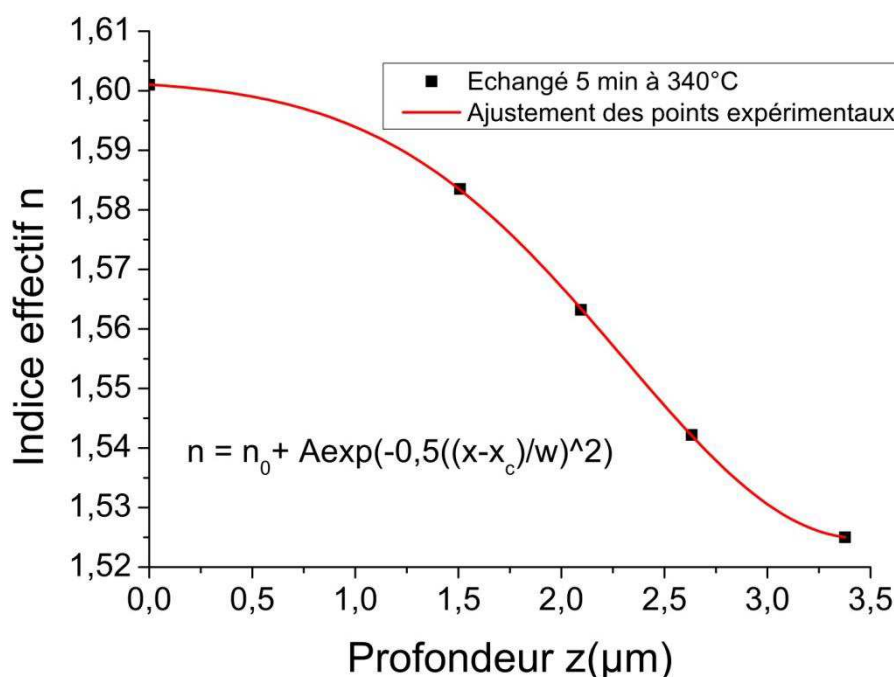


Figure 39 : profil d'indice expérimental dans un verre soda-lime échangé pendant 10 min à 340°C (points noirs) et ajustement de ce profil par une fonction de Gaussienne (trait plein en rouge avec comme paramètres : $n_0 = 1,6019$, $x_c = 3,4512$, $w = 1,1512$, $A = -0,077$).

Il apparaît clairement que les ions Ag^+ sont majoritairement localisés au voisinage de la surface du verre et répartis sur une épaisseur de quelques μm . L'ajustement des points expérimentaux par la fonction gaussienne donne un profil identique à ceux de la littérature [43, 44]. En conséquence, le laser à 244 nm devra être focalisé « finement » sur la surface du verre pour espérer précipiter efficacement une grande proportion d'ions Ag^+ en nanoparticules.

2.2 Les différentes techniques de microscopie

Différents types de microscopie ont été utilisés : la microscopie optique, qui permet rapidement et facilement de valider les paramètres d'insolation, la microscopie électronique à balayage pour connaître les diamètres et formes des nanoparticules métalliques et la microscopie à force atomique pour analyser la topographie de la surface. Une brève présentation de chacune de ces techniques suit [108].

2.2.1 La microscopie optique

Cette technique de caractérisation permet d'avoir un premier résultat très pertinent juste après les insulations laser. Le microscope optique utilisé est un microscope muni de deux sources blanches permettant l'observation des échantillons en réflexion et en transmission. L'échantillon est posé sur une plateforme montée sur deux platines de translation micrométriques. Il dispose d'une série d'objectifs de grossissement compris entre $\times 5$ et $\times 100$ (oculaire $\times 10$) et est équipé d'une caméra numérique permettant d'enregistrer les images.

Nos échantillons, transparents à la lumière visible et dont les zones insolées réfléchissent bien la lumière, se prêtent aux deux modes d'observation (en réflexion et en transmission). L'utilisation de ces deux modes nous a permis d'avoir des informations qualitatives complémentaires quant à la concentration des nanoparticules dans les zones insolées et ses alentours (évolution avec la durée d'insolation par exemple), comme indiqué sur la figure 35. Les zones sombres dans la zone insolée vue en transmission (figure 35b) sont dues à l'absorption de la lumière blanche via la RPS des nanoparticules. La RPS étant « efficace » même pour des concentrations de nanoparticules faibles, l'observation en mode transmission est assez aisée. En revanche, la modification du coefficient de réflexion dans la zone insolée n'intervient que pour des concentrations de nanoparticules métalliques « élevées » si bien que l'observation des zones insolées en mode réflexion n'est pertinente que si l'insolation a conduit à des nanoparticules concentrées.

2.2.2 La Microscopie Electronique à Balayage

La microscopie électronique à balayage permet d'imager des nanoparticules de faible diamètre (de l'ordre de quelques dizaines de nm) et d'estimer leur concentration. Dans ce paragraphe, nous démontrons l'utilité d'un MEB pour observer nos nanoparticules d'argent et d'or, en précisant également ses limites et contraintes.

2.2.2.1 Principe

Un faisceau d'électrons, produits par un canon à effet de champ, balaye la surface de l'échantillon à analyser. Des électrons secondaires et rétrodiffusés sont éjectés de la surface, résultant de l'ionisation des atomes. L'analyse des électrons secondaires permet d'obtenir une image topographique de la surface, leur intensité ne dépendant que de l'angle entre la surface et le faisceau (pour une tension d'accélération donnée des électrons incidents). L'analyse des électrons rétrodiffusés permet, quant à elle, d'obtenir des renseignements sur la composition chimique du matériau à analyser. Ce mode d'analyse n'a cependant pas été utilisé dans cette thèse.

Les images ont été acquises au laboratoire Hubert Curien avec un MEB (microscope Nova NanoSEM 200 (MEB-FEG) de FEI pouvant opérer jusqu'à 30 kV) possédant deux modes de fonctionnement : le mode « haute résolution » et le mode « ultra haute résolution » (ou mode « immersion»). La différence entre les deux modes réside dans la lentille de focalisation utilisée. Dans le mode

immersion, tout l'instrument est optimisé pour atteindre la résolution « ultime » permettant d'obtenir des images dites « Ultra Haute Résolution ».

2.2.2.2 Application aux nanoparticules métalliques

Un des intérêts du MEB, outre sa haute résolution, est qu'il ne requiert pas de préparer les lames de verre avant leur observation. Dans le cas d'échantillons peu conducteurs (comme c'est le cas pour nos échantillons), il est possible de les étudier sans métallisation préalable en travaillant avec un vide « dégradé ». Ce mode consiste à travailler sous atmosphère de vapeur d'eau : les molécules d'eau, ionisées par les électrons du faisceau incident neutralisent les électrons accumulés sur l'échantillon, ce qui permet d'éliminer le surplus de charges négatives. La résolution (donnée par le fabricant) du mode immersion est de 1,5 nm pour un grossissement de 300 000. C'est ce mode que nous avons utilisé pour observer les nanoparticules métalliques.

La figure 40 montre une image MEB de nanoparticules d'argent incorporées dans une lame de verre. Il faut noter qu'une résolution constructeur de 1,5 nm ne signifie pas que l'on pourra observer distinctement des nanoparticules de diamètre 1,5 nm. Les nombreuses expériences MEB conduites dans cette thèse nous ont permis de déterminer une limite pour les plus petites nanoparticules discernables, dont le diamètre doit être supérieur à 10 nm environ. L'acquisition d'images MEB « de qualité » nécessite un temps d'acquisition de plusieurs dizaines de secondes, pendant lequel l'échantillon est soumis au bombardement électronique. Ce bombardement induit la formation de nanoparticules métalliques de quelques nanomètres de diamètre dont il faut évidemment tenir compte dans l'analyse des clichés MEB.

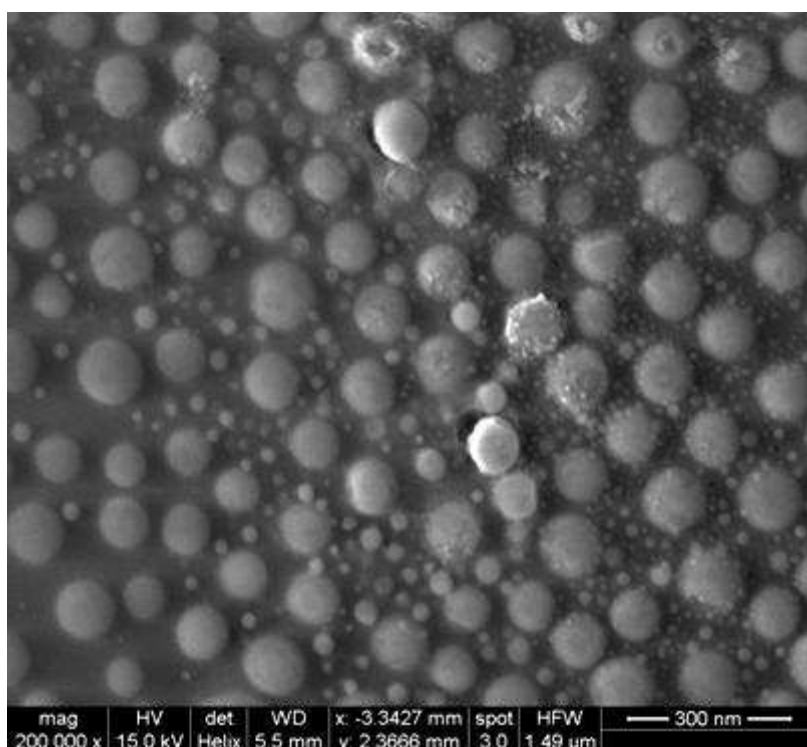


Figure 40 : image MEB de nanoparticules d'argent en surface d'une lame de verre. L'image a été enregistrée sur les bords d'un spot insolé avec les conditions suivantes : $P = 100 \text{ mW}$ et $t = 10 \text{ s}$.

2.2.3 La microscopie à force atomique

La microscopie à force atomique est une technique permettant de visualiser le relief d'un échantillon [109]. Nous utiliserons dans la suite de ce manuscrit l'acronyme anglais AFM (pour « Atomique Force Microscope »). Le principe d'un AFM est basé sur la mesure des forces d'interaction (essentiellement électromagnétiques) entre une pointe (tip), fixée à l'extrémité d'un micro-levier (cantilever) et la surface étudiée. La pointe balaye la surface et les forces d'interaction modifient la flexion du cantilever. Pratiquement, on mesure la réflexion d'un laser sur la pointe pour déterminer la flexion et donc les forces d'interaction. Un asservissement piézo-électrique permet d'éloigner ou de rapprocher la surface de la pointe du stylet pour contrôler la force exercée par la pointe sur l'échantillon, et donc d'imaginer la topographie de la surface.

Il existe trois modes de fonctionnement de l'AFM, relatifs aux types de forces d'interaction entre la pointe et la surface :

- Le mode contact : le balayage est réalisé par contact physique entre la pointe et la surface de l'échantillon qui induit la création d'une force répulsive entre la pointe et l'échantillon. Cette force crée la déflexion du levier dont la mesure permet de remonter à la topographie de la surface. Les images obtenues sont de bonne qualité mais la pointe du micro-levier se détériore très rapidement.
- Le mode non contact : la pointe vibre autour de sa fréquence propre à une distance de quelques nm de la surface. La force attractive, qui dépend de la topographie de surface, vient perturber cette vibration. La mesure de la perturbation permet de remonter à la topographie. Les images obtenues sont en général de moindre qualité du fait de la très faible force attractive mais la pointe est préservée.
- Le mode tapping : la pointe vibre à une très faible distance de la surface de l'échantillon, au point qu'elle touche celle-ci par intermittence. La force entre la pointe et la surface est donc répulsive. Ce mode présente les avantages des deux précédents (haute résolution et pointe peu endommagée) sans les inconvénients. Bien évidemment, nous avons donc privilégié ce mode lors de nos mesures.

L'utilisation de l'AFM (Agilent Technologies 5500 avec pointe de silicium en mode acoustique AC) nous a permis de visualiser les rugosités de surface causées par la formation des nanoparticules d'argent à la surface du verre avec une très bonne résolution, comme le montre la figure 41.

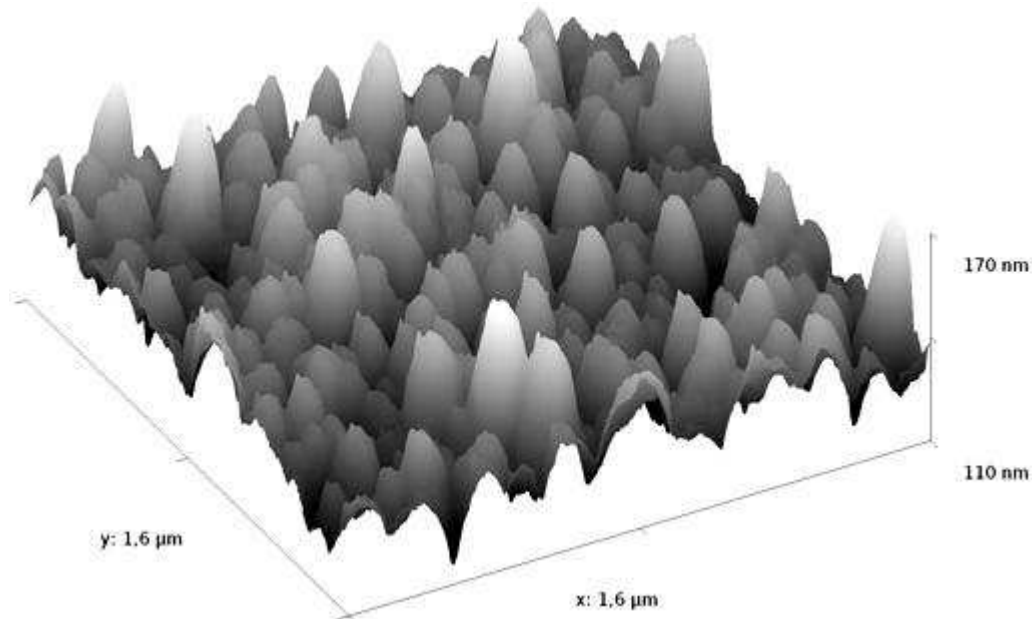


Figure 41 : profil AFM d'une zone de formation de nanoparticules très concentrées. Les paramètres d'insolation sont : $P = 130 \text{ mW}$ et $v = 6 \text{ mm/s}$.

2.3 Spectrophotométrie d'absorption

Deux équipements différents ont été utilisés selon la taille de la zone insolée que l'on souhaite analyser : un spectrophotomètre UV-visible « classique » dans le cas de réseaux de traits périodiques insolés et un spectromètre confocal, utilisé en transmission, équipé d'une lampe blanche halogène-deutérium, pour mesurer l'absorbance dans un spot laser de quelques micromètres de diamètre.

2.3.1 Principe de la spectrophotométrie

La spectrophotométrie consiste à mesurer l'absorbance ou la densité optique d'un échantillon massif ou en solution liquide, l'appareil pour ce faire étant un spectrophotomètre. Lorsqu'une lumière d'intensité I_0 traverse un échantillon, une partie de celle-ci est absorbée. Soit I l'intensité de la lumière transmise. On définit l'absorbance suivant la relation (34) :

$$A = -\log\left(\frac{I}{I_0}\right) = -\log(T) \quad (34)$$

où T est la transmittance de l'échantillon.

2.3.2 La spectrophotométrie UV-visible

Le spectrophotomètre utilisé, PERKIN ELMER lambda 900, est un spectrophotomètre double faisceau. La figure 42 montre schématiquement les différents trajets lumineux et équipements de cet appareil.

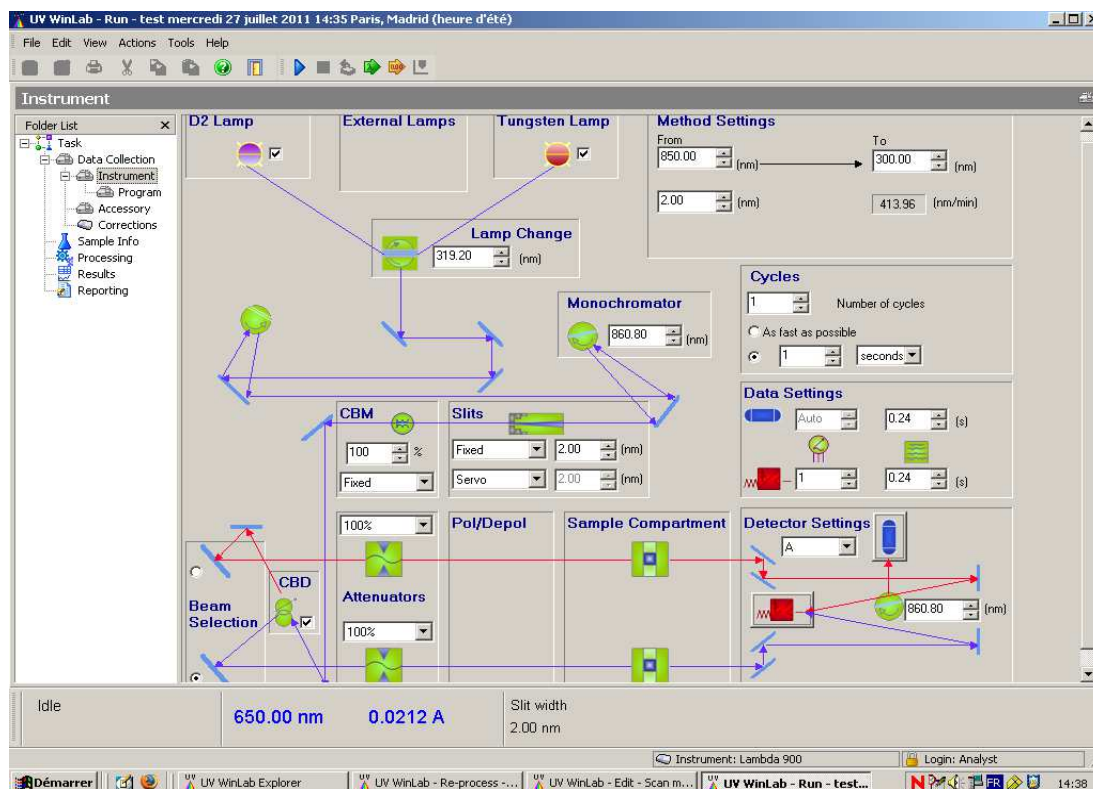


Figure 42 : configuration expérimentale du spectrophotomètre double faisceau.

La lumière incidente, issue des deux lampes deutérium (UV) et halogène (visible), est séparée en deux faisceaux de même intensité : l'un des faisceaux sert de bras de référence et l'autre passe à travers l'échantillon dont on veut mesurer l'absorbance. Les deux faisceaux passent par un séparateur optique, qui bloque alternativement l'un des deux faisceaux, de sorte que le détecteur (photomultiplicateur) alterne entre la mesure du faisceau « échantillon de mesure » et celui de « l'échantillon de référence ». Pratiquement, la ligne de base (intensité I_0) est mesurée en positionnant sur le bras de mesure une zone non insolée de l'échantillon. Ensuite la zone insolée (traits périodiquement espacés) est positionnée sur ce même bras de mesure pour obtenir l'intensité I . L'appareil fait alors le calcul de l'absorbance selon la relation (35). De cette façon, le calcul de l'absorbance ne prend en compte que la contribution des zones affectées par les irradiations. Il faut noter que la taille minimale de la zone insolée doit être de 3 mm, pour assurer une mesure correcte. La figure 43 montre un spectre d'absorbance caractéristique de nanoparticules d'argent contenues dans un réseau de 3 mm de côté. Il est important de noter que la mesure dans un réseau de lignes insolées ne donne qu'une valeur « moyenne » de l'absorbance puisqu'une partie seulement du réseau contient des nanoparticules (cf. figure 38). De plus la taille de nanoparticules n'étant pas homogène sur toute la zone affectée par l'insolation, nous faisons donc la mesure sur des particules de différentes tailles.

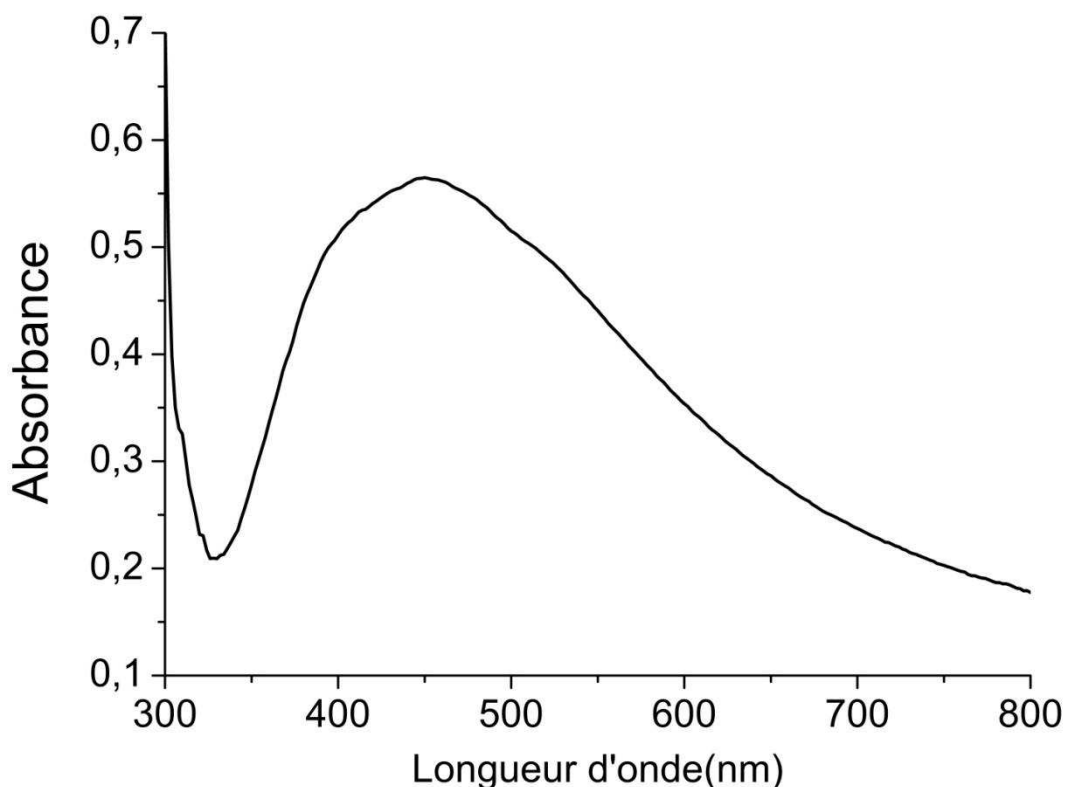


Figure 43 : exemple de spectre d'absorption réalisé avec le spectrophotomètre lambda 900.

2.3.3 La spectrophotométrie UV-visible résolue spatialement

Cette technique a été développée pour mesurer l'absorbance sur des spots laser de quelques micromètres de diamètre avec une résolution permettant d'étudier séparément les différentes zones formées par l'irradiation (cf paragraphe 1.2.2.2 du chapitre 4). Pour ce faire, nous avons légèrement modifié un spectromètre Raman confocal, destiné à enregistrer des spectres Raman et de luminescence, tel que le montre schématiquement la figure 44.

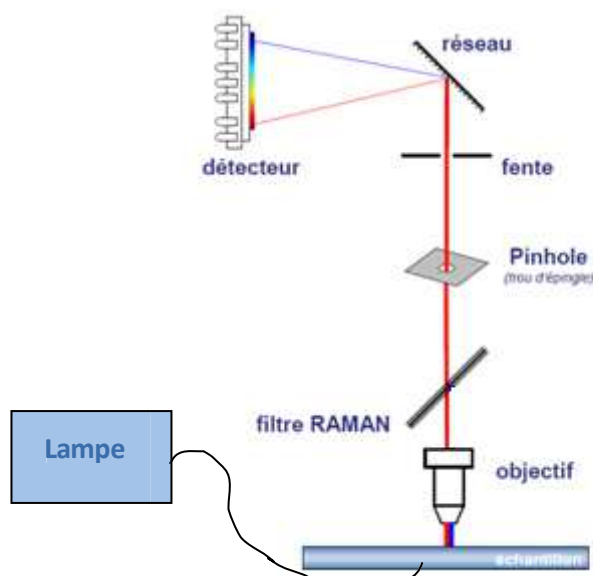


Figure 44 : schéma du spectromètre Raman confocal modifié pour les mesures d'absorbance résolues spatialement.

Nous avons équipé ce spectromètre d'une source blanche halogène/deutérium fibrée, qui éclaire l'échantillon par le dessous. La fibre est munie d'une lentille permettant d'obtenir un faisceau collimaté, incident sur l'échantillon. En alignant l'extrémité de la fibre, montée sur des platines de translation et d'inclinaison, sur l'objectif du spectromètre, il est possible d'envoyer le signal lumineux sur le détecteur (figure 44). La mesure d'absorbance, telle que décrite dans le paragraphe 2.3.1, est alors possible : la lumière UV-visible issue de la fibre traverse tout d'abord une zone non insolée de l'échantillon échangé ou polé et sert donc de signal de référence (I_0) ; l'échantillon est alors déplacé, à l'aide de platines micrométriques, pour que la lumière issue de la fibre traverse une zone insolée (un spot) et serve de signal de mesure (I). Le calcul de l'absorbance se fait ensuite aisément via la relation (34).

La résolution spatiale du dispositif dépend de l'ouverture numérique de l'objectif utilisé et de sa distance de travail. Elle peut se calculer via la relation (35) (fournie par le fabricant du spectromètre) :

$$\text{Taille de la zone d'analyse} = D_{fobj} \times \emptyset / D_f \quad (35)$$

Avec D_{fobj} = distance focale de l'objectif utilisé

\emptyset : diamètre du trou confocal et

D_f = distance focale de la lentille qui permet de focaliser sur le trou confocal (fixée dans le montage, 80 mm dans notre cas).

Il apparaît donc d'après la relation (35) que plus D_{fobj} et \emptyset seront petits, plus petite sera la taille de zone d'analyse (de forme carrée). Il est donc intéressant de travailler avec un objectif de fort grossissement (donc de faible distance de travail) et un trou confocal très petit pour avoir une bonne résolution spatiale. Néanmoins, nous nous sommes limités à l'utilisation d'un objectif de grossissement $\times 10$ afin que l'intensité lumineuse atteignant le détecteur puisse être mesurée avec une incertitude « correcte ». De même, le diamètre du trou confocal ne devait pas être trop faible pour conserver une mesure d'absorbance correcte. Pratiquement, une taille de zone d'analyse trop petite (2-3 μm de côté) donne un calcul d'absorbance trop bruité pour être exploitable. Avec les paramètres utilisés (grossissement $\times 10$ et diamètre du trou de 100 μm), nous avons pu mesurer des spectres corrects correspondant à une taille de zone d'analyse de 12.5 μm de côté.

2.4 Spectroscopie Raman

Les spectres Raman de certaines espèces chimiques déposées sur les lames contenant les nanoparticules métalliques ont été mesurés avec le spectromètre Raman confocal. L'idée majeure était de démontrer l'éventuelle observation d'un effet SERS.

2.4.1 Préparation des échantillons

Pour la mise en évidence de l'effet SERS, la rhodamine R6G (10^{-3} , 10^{-7} et 10^{-9} mol/l en solution aqueuse ; Aldrich 99 %) couramment choisie comme molécule de référence dans la littérature [34] et

Le colorant Aspi-SH (1.09×10^{-3} mol dilué dans l'acétonitrile ; synthétisé d'après la référence [110]) ont été utilisés (figure 45). Le protocole expérimental démarre par le trempage de l'échantillon fraîchement insolé (dans les conditions optimales) dans la solution à étudier. La durée du trempage est de 24 h. A leur sortie, les lames de verre insolées sont rincées à l'eau ultra pure puis séchées sous air avant l'acquisition des spectres Raman avec le spectromètre Raman confocal. A noter que l'échantillon insolé est toujours découpé en deux, un des morceaux ne sera pas immergé et servira donc de référence. Sur le morceau immergé, les mesures seront faites à la fois sur les différentes zones affectées par les irradiations et dans une zone non affectée afin de quantifier l'efficacité SERS en fonction de la présence ou non de nanoparticules mais aussi de leur taille et de leur concentration.

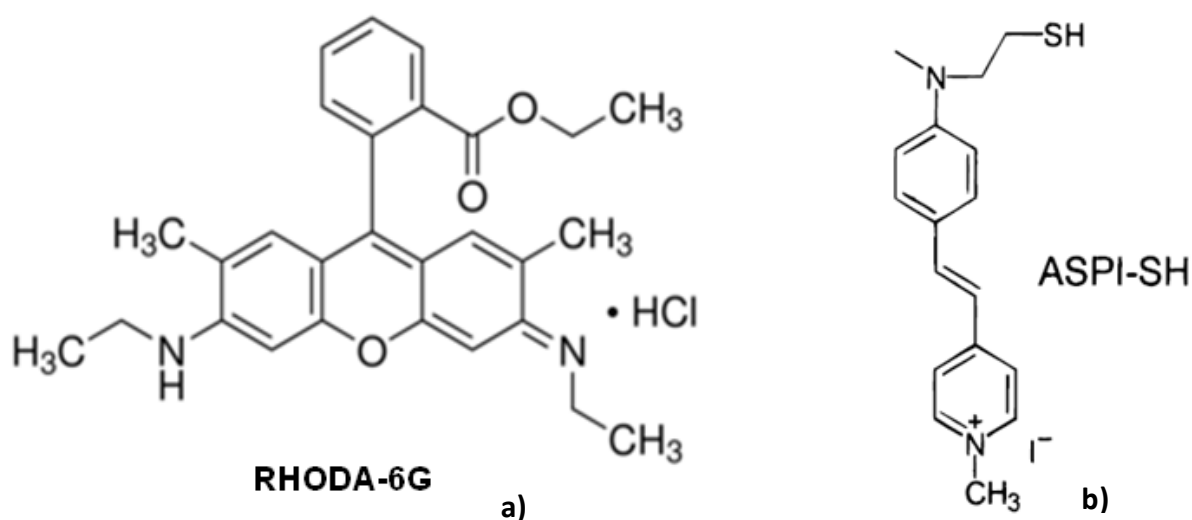


Figure 45 : formules chimiques des colorants utilisés, (a) rhodamine 6G et (b) Aspi-SH.

2.4.2 Le spectromètre Raman confocal

L'intérêt majeur d'un spectromètre confocal réside dans la possibilité d'enregistrer les spectres Raman avec une très bonne résolution spatiale dans « l'épaisseur » de l'échantillon. Le principe de la microscopie confocale est décrit schématiquement sur la figure 46.

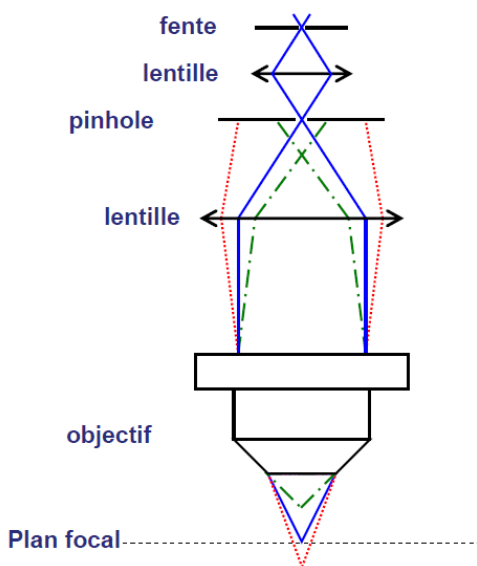


Figure 46 : schéma de principe de la confocalité.

Le spectromètre dont nous disposons est équipé de quatre réseaux de diffraction interchangeables, selon la résolution spectrale désirée. Les spectres Raman des molécules étudiées présentent des bandes « larges » (plusieurs dizaines de cm^{-1}), de sorte que nous avons pu utiliser un réseau peu dispersif (600 traits/mm). Quatre longueurs d'onde laser d'excitation sont disponibles : Helium-Néon ($\lambda = 632.8 \text{ nm}$), Helium-Cadmium ($\lambda = 442 \text{ nm}$ ou $\lambda = 325 \text{ nm}$) et Argon ionisé Ar^+ ($\lambda = 488 \text{ nm}$). La longueur d'onde d'excitation ne doit pas permettre d'exciter la luminescence de la molécule dont on veut mesurer le spectre Raman. Nous avons pu utiliser respectivement les longueurs d'onde $\lambda = 632.8 \text{ nm}$ et $\lambda = 488 \text{ nm}$ pour exciter le spectre Raman de la R6G et de l'Aspi-SH, qui ne fluorescent pas sous ces deux excitations.

Conclusion du chapitre 3

Le travail réalisé dans cette thèse a comporté une grande partie expérimentale, suivie bien évidemment de l'interprétation des résultats expérimentaux obtenus. Ce chapitre a permis de présenter les « nombreuses » techniques expérimentales employées, non seulement pour l'élaboration des substrats (verres contenant des nanoparticules d'argent et/ou d'or) mais aussi leur caractérisation. Dans ce cadre les dispositifs ainsi que les protocoles utilisés ont été détaillés.

Chapitre 4 : Micro/Nanostructuration par laser UV continu de verres soda-lime dopés Ag^+ et/ou Au^{3+}

Introduction du chapitre 4

Ce chapitre concerne la première partie de mon travail de thèse, en l'occurrence, l'élaboration de lames de verre soda-lime contenant des nanoparticules d'argent et/ou d'or, lesquels serviront de substrats pour la détection d'espèces chimiques via l'effet SERS, comme nous le montrerons dans le chapitre 5. Ces substrats sont répartis en trois catégories : les verres contenant des nanoparticules d'argent uniquement, les verres contenant des nanoparticules d'or uniquement et les verres codopés, c'est-à-dire contenant à la fois des nanoparticules d'or et d'argent.

Dans ce chapitre, nous présenterons, dans un premier temps, les différents mécanismes photoinduits par l'insolation laser UV continue, qui permettent d'expliquer la croissance de nanoparticules d'argent. Les résultats de la modélisation de température photo-induite, en nous appuyant notamment sur une méthode semi-empirique pour calculer l'augmentation de température induite par les irradiations, seront présentés. Il faut noter que la majeure partie de mon travail de thèse a été consacré à la compréhension de ces mécanismes, eu égard aux résultats originaux obtenus : citons entre autres, la croissance de nanoparticules d'argent de grand diamètres (jusqu'à 250 nm) bien supérieurs à ceux reportés jusque-là dans la littérature (et donc potentiellement intéressantes en vue de l'effet SERS), la formation de ripples de nanoparticules de période 160 nm ou encore la formation de « nanotrous », dus à la dissolution rapide des nanoparticules à la surface du verre (ces différents résultats font l'objet du chapitre 5). La seconde partie de ce chapitre sera ensuite dédiée à l'étude de la croissance de nanoparticules d'or dans des verres dopés or puis codopés argent/or. Une nouvelle fois, nous avons obtenu des résultats encourageants et originaux, en réalisant notamment la croissance des nanoparticules d'or à la surface du verre soda-lime, ce qui n'avait pas encore été démontré expérimentalement jusque là dans la littérature, à ma connaissance.

Mais avant, nous allons présenter et interpréter les résultats des caractérisations menées sur les verres échangés à l'argent.

1. Elaboration des substrats nanocomposites : verres dopés avec des nanoparticules d'argent

1.1 Dopage des verres par échange ionique à l'argent

Dans toutes nos expérimentations, nous avons utilisé deux températures différentes, 340°C et 370°C, avec des durées d'échange comprises entre 2 et 30 min. Nous avons choisi ces conditions d'échange en nous basant sur la bibliographie disponible, de sorte à obtenir une concentration $[\text{Ag}^+]$ « élevée » à la surface du verre pour espérer ensuite observer une grande photosensibilité du verre échangé sous insolation à 244 nm. De telles conditions expérimentales permettent aussi de limiter la précipitation spontanée des nanoparticules d'argent lors de l'échange, ce qui a parfois été mentionné [101].

1.1.1 Profil et concentration en ions Ag^+ dans le verre échangé

La figure 47 montre un profil d'indice obtenu pour un échantillon échangé pendant 5 min à 340°C. Le profil d'indice expérimental déterminé par M-Lines est matérialisé par les carrés, et le profil modélisé par le trait plein.

Le profil expérimental montre un maximum à la surface du verre et une décroissance au fur et à mesure que l'on s'enfonce dans ce dernier. Ceci est en bon accord avec les résultats expérimentaux reportés dans la littérature [46, 101].

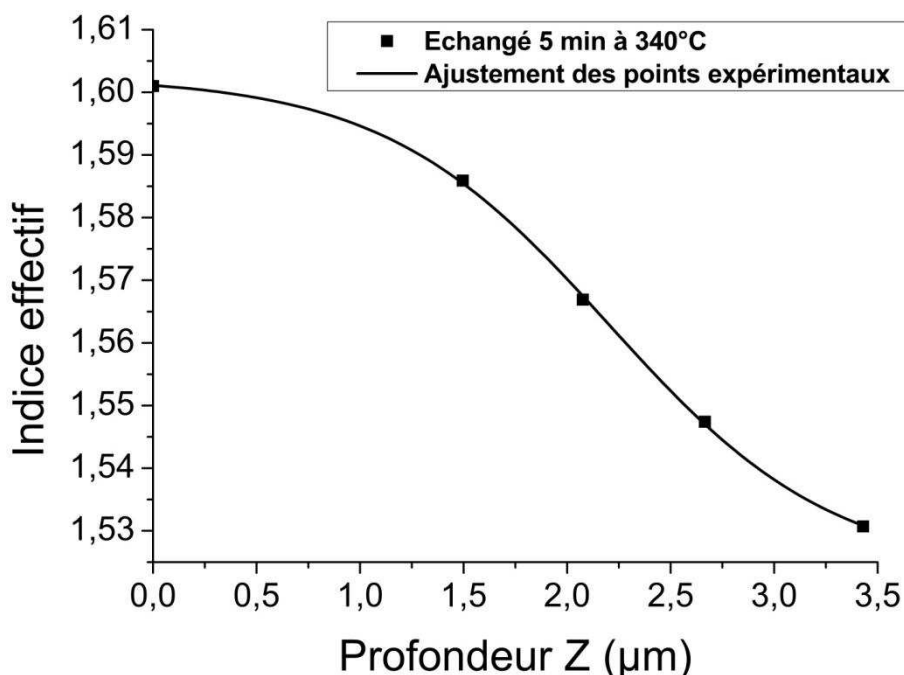


Figure 47 : profil d'indice dans un verre soda-lime échangé pendant 5 min à 340°C (carrés) et ajustement de ce profil par une gaussienne (trait plein).

Si l'on reprend les éléments évoqués dans le chapitre 1 concernant la diffusivité, nous devrions obtenir un profil associé à une source constante (figure 6b du chapitre 1). Or, le profil obtenu ressemble plus au profil de la figure 6a) obtenu dans le cas d'une source plane instantanée.

Une telle modification de la forme du profil a déjà été relatée [68] et a été attribuée à des variations de composition et/ou des modifications structurales du verre (liées aux paramètres expérimentaux du dopage) très importantes en surface. Ceci a donc pour conséquence de faire varier les conditions aux limites, entraînant ainsi des variations de profil. Oliver Veron [2] explique cette variation en considérant que, dans ce cas, lors des premiers instants du bain, l'oxyde d'argent incorporé à la surface du verre forme une couche qui impose la diffusion à la place du bain, passant ainsi d'un profil de type « source constante » à un profil de type « source plane instantanée ». Plus généralement, notons qu'il est possible expérimentalement d'obtenir les trois types de profils d'indice cités dans le paragraphe 2.1.3 du chapitre 1, que ce soit avec le poling thermique ou l'échange ionique, faisant varier les paramètres expérimentaux.

Nous avons modélisé le profil par une fonction gaussienne, qui traduit correctement la courbure du profil expérimental. A partir de ce profil d'indice, nous pouvons évaluer la profondeur de la zone échangée à environ 4-5 μm .

Les profils de concentration (ou de diffusion) normalisés C_{Ag}/C_{Ag0} sont des répliques exactes des profils d'indice de réfraction normalisés $\Delta n/\Delta n_0$ (figure 48). En effet, indice de réfraction et concentration ionique en dopant ont été montrés comme variant linéairement l'un par rapport à l'autre [46].

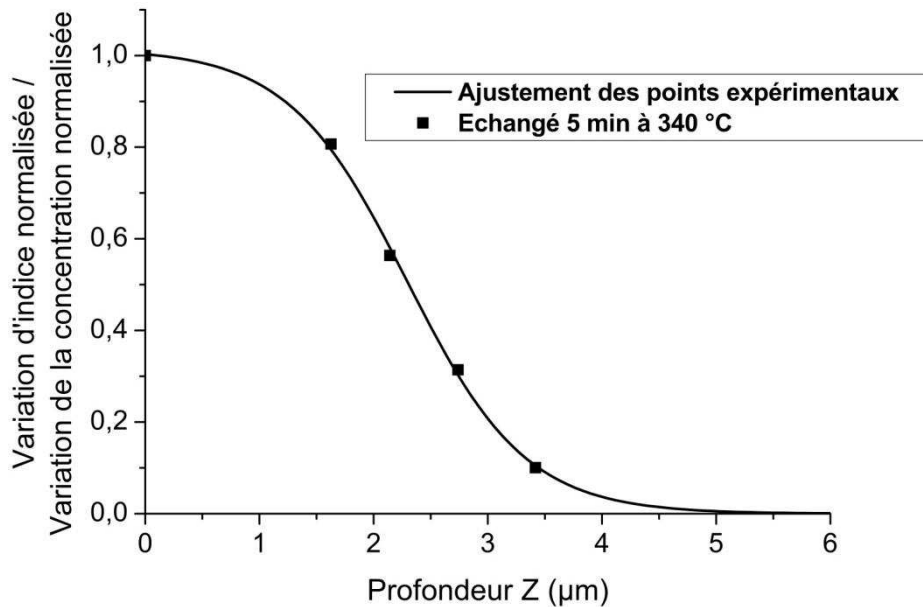


Figure 48 : profil d'indice n et de concentrations en ions Ag^+ normalisé, pris sur un verre soda-lime échangé pendant 5 min à 340°C (carrés) et ajustement de ce profil par une fonction gaussienne (trait plein).

1.1.2 Influence de la température

Pour que l'échange ait lieu, il faut que la température soit comprise dans une gamme bien définie entre la température de liquéfaction du/des sels utilisés et la température de transition vitreuse. Pour l'échange ionique entre l'argent et le sodium dans les verres soda-lime, la température du bain doit être comprise entre $\sim 300^\circ C$ et $\sim 500^\circ C$. L'influence de la température d'échange apparaît très nettement à l'œil nu. En effet, le verre s'assombrit au fur et à mesure que la température du bain d'échange augmente. La figure 49 illustre ce phénomène.



Figure 49: influence de la température de l'échange sur la coloration du verre. Les échantillons photographiés ont été échangés pendant 15 min.

Les spectres d'absorbance présentés sur la figure 50 confirment quantitativement ce phénomène : quelle que soit la durée d'échange, l'absorption du verre entre 300 et 500 nm augmente avec la température du bain. Cette absorption supplémentaire dans le violet-bleu est responsable de la coloration jaunâtre des échantillons échangés.

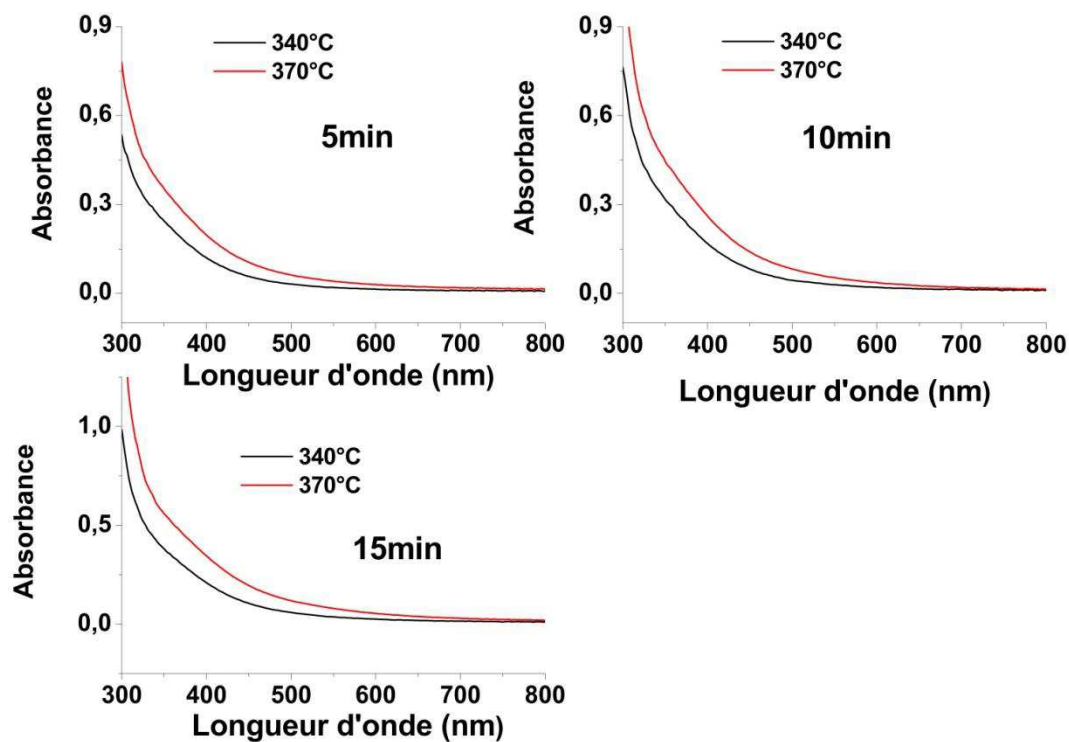


Figure 50: évolution de l'absorbance des verres échangés avec la température pour trois durées d'échange (5, 10 et 15 min).

Des mesures de M-Lines ont été effectuées sur des échantillons échangés à 340 et 370 °C pour des durées d'échange de 5, 10 et 15 minutes. Les profils d'indice obtenus sont présentés sur la figure 51 qui montrent que la température influe à la fois sur le profil de concentration des ions Ag^+ , sur la valeur de l'indice de surface et sur la profondeur de la couche échangée.

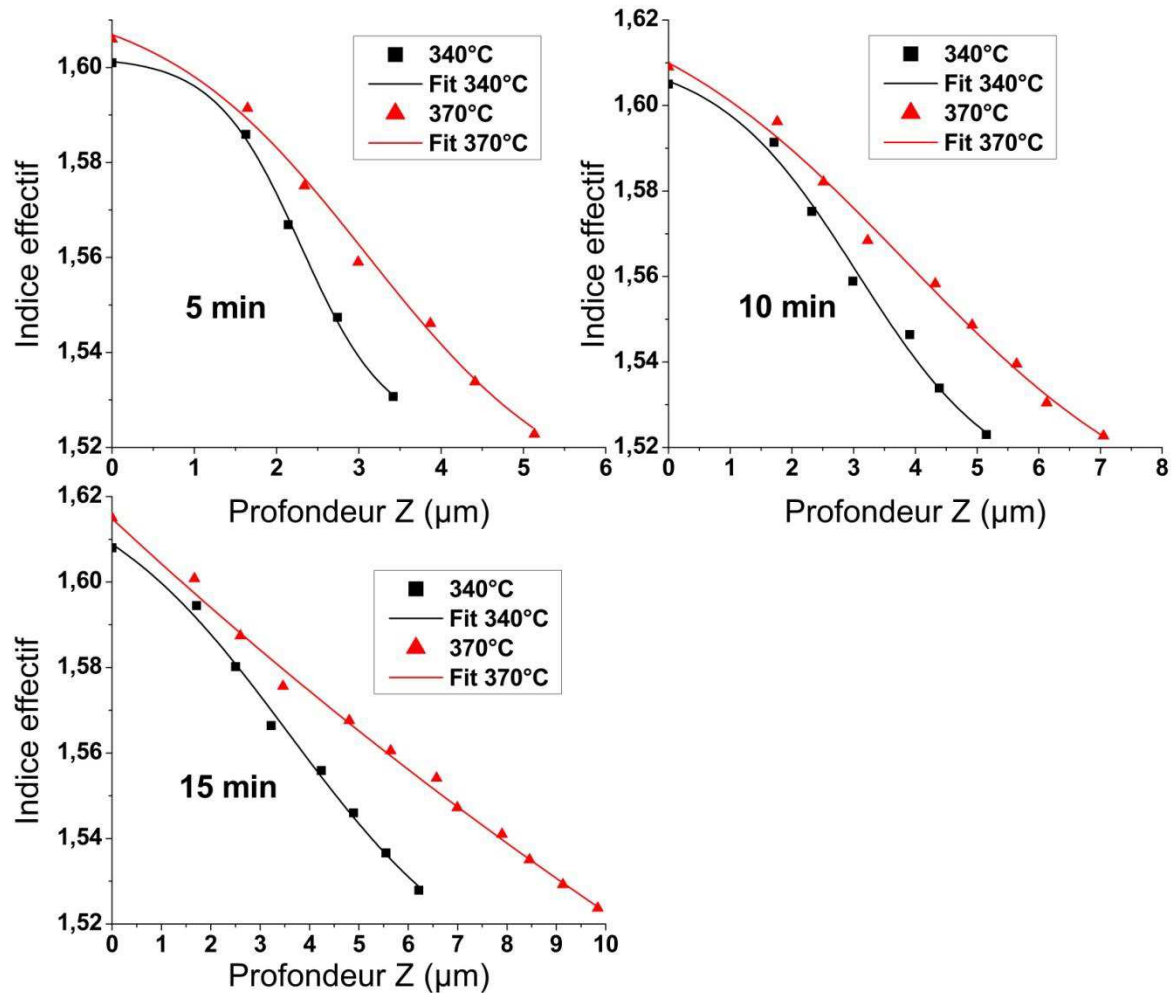


Figure 51: influence de la température sur le profil d'indice de la couche échangée.

1.1.3 Influence de la durée d'échange

La durée d'échange influe également sur le profil de concentration des ions Ag^+ , de façon assez similaire à l'accroissement de la température. Pour illustrer cela, nous avons réalisé une photographie de l'évolution de la surface du verre échangé pour différentes durées d'échange, entre 2 et 15 min, pour une température fixe de 340°C (figure 52).

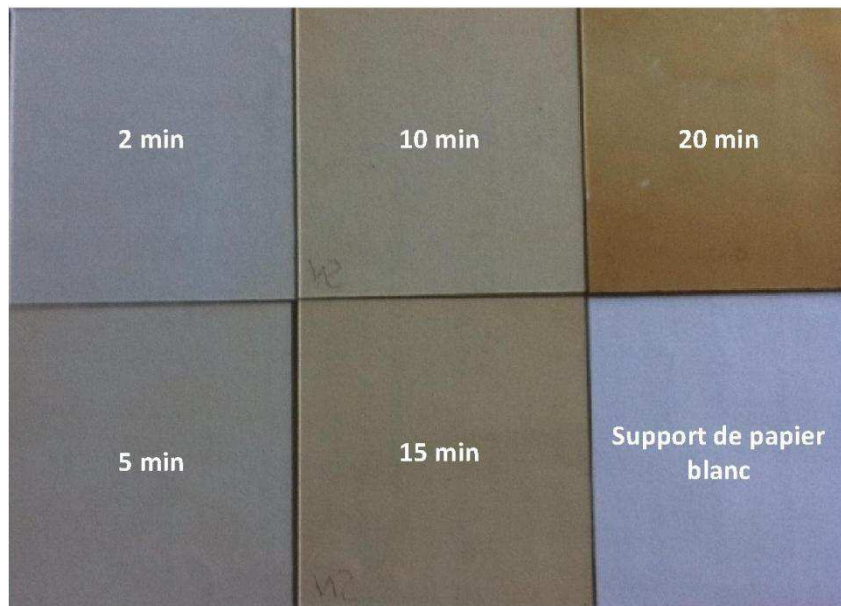


Figure 52: évolution de la coloration du verre en fonction de la durée d'échange. La température ayant été fixée à 340°C. Les mesures de spectroscopie d'absorbance UV/Vis réalisées sur ces verres montrent que l'absorption entre 300 et 500 nm augmente avec la durée d'échange (figure 53).

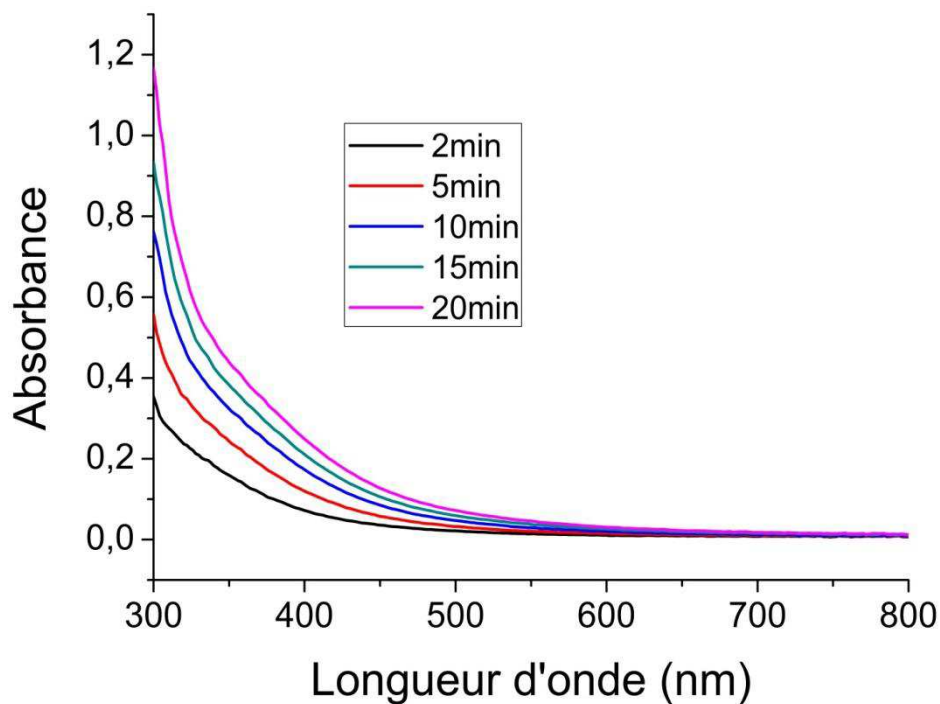


Figure 53: évolution des spectres d'absorbance UV/Vis des lames échangées en fonction de la durée d'échange. La température de l'échange est ici de 340°C et les durées d'échange varient entre 2 et 20 min.

L'évolution du profil d'indice en fonction de la durée d'échange a également été étudiée (figure 54). On constate une légère augmentation de l'indice de surface et de la profondeur de la zone échangée avec la durée d'échange. Ce résultat corrobore bien les caractérisations déjà menées et les résultats disponibles dans la littérature.

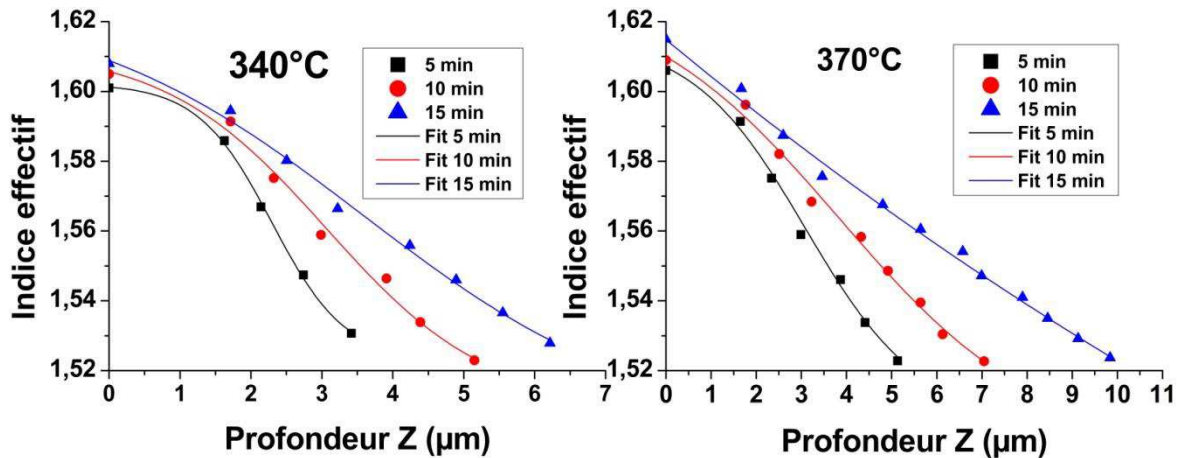


Figure 54: évolution de l'indice effectif en fonction de la durée d'échange. Les mesures ont été faites pour les deux températures utilisées : 340°C (graphe à gauche) et 370°C (graphe à droite).

Aucune résonance plasmon de surface n'a été observée pour les conditions d'échange que nous avons utilisées, signifiant soit, « qu'aucune » nanoparticule n'a été créée à ce stade, soit que les nanoparticules créées ont un diamètre (< 2 nm) et une concentration suffisamment faibles pour qu'elles soient détectables. Rappelons que la résonance plasmon de surface est liée à la formation de nanoparticules de diamètre supérieur à 1 nm [27].

1.1.4 Paramètres d'échanges optimaux

Bien que l'irradiation des verres ne soit abordée qu'ultérieurement, il faut noter que pour trouver les paramètres optimaux lors de l'échange ionique, les verres échangés ont été irradiés dans les mêmes conditions. A la suite des irradiations, une simple observation au microscope optique (validée néanmoins par une analyse au MEB) a suffi pour trouver les paramètres d'échange optimaux :

- pour une température de 340°C, les durées d'échanges favorables à un processus de croissance efficace des nanoparticules sont entre 5 et 15 min;
- et pour une température de 370°C, la durée d'échange doit être de 5 min à 10 min.

Pour ces paramètres optimaux, les ions sodium sont quasiment totalement remplacés par ceux de l'argent à la surface du verre.

Sur la figure 55, on montre deux images de MO (microscopie optique) réalisées sur deux échantillons insolés dans les mêmes conditions mais échangés différemment : le premier (figure 55a) échangé pendant 5 min à 340°C et le second (figure 55b) pendant 20 min à la même température. Sur chacun de ces deux échantillons nous avons irradié des traits en faisant varier la puissance entre 80 et 150 mW par pas de 10 mW. La vitesse de déplacement de la platine de translation verticale est de 3 mm/s. Pour le premier échantillon, on constate que les traits sont très réfléchissants, signe de la formation de nanoparticules d'argent très concentrées à la surface du verre. Pour le second, on constate qu'il y a moins de réflexion et que les traits commencent à se détériorer à partir de la puissance de 130 mW. Ce résultat est expliqué dans la littérature [46] par le fait qu'une forte

concentration en ions Ag^+ induit une diminution de la température de transition vitreuse T_g , entraînant sa détérioration lors de l'irradiation par des puissances relativement fortes.

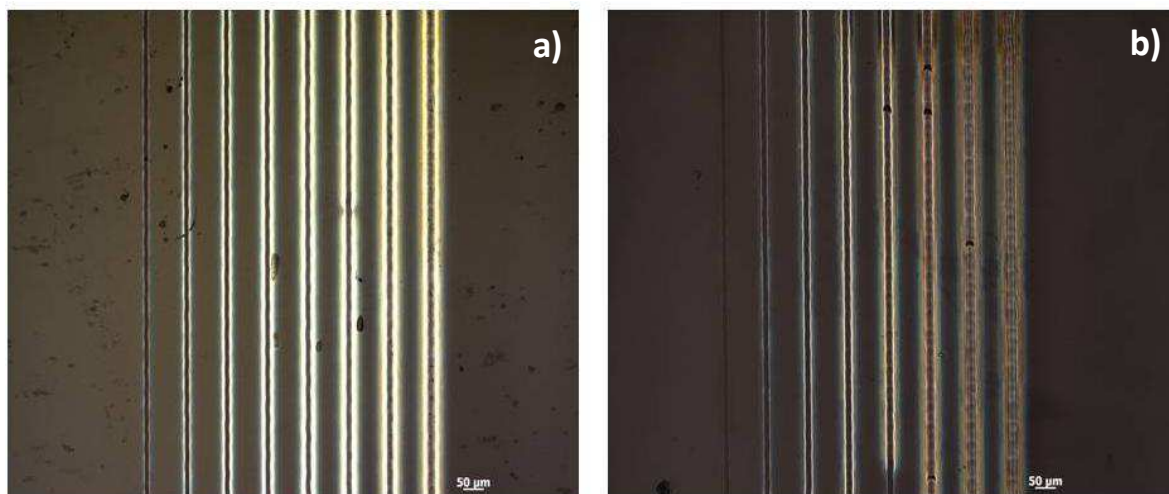


Figure 55: effet des conditions d'échange des verres sur la formation des nanoparticules d'argent lors de l'irradiation laser. Les conditions d'échange sont respectivement 5min à 340°C pour (a) et 20min à 340°C pour (b).

Il apparaît donc clairement que des conditions d'échange « trop fortes » (durée et/ou température « trop élevées ») ne sont pas nécessaires et à l'inverse, lorsque les paramètres choisis lors de l'échange sont trop faibles, la concentration en nanoparticules sera limitée. Par ailleurs, on peut remarquer que les conditions optimales coïncident avec les profils d'indice caractéristiques d'une concentration élevée en ions Ag^+ proche de la surface. En effet, la profondeur de pénétration du laser dans le verre étant très faible, une concentration en ions Ag^+ près de la surface est nécessaire pour que la croissance des nanoparticules soit efficace.

1.2 Processus photoinduits par les irradiations laser dans les verres échangés

1.2.1 Résultats préalables à cette thèse

Nous avons détaillé dans le paragraphe 1.2 du chapitre 2 les différentes techniques de croissance de nanoparticules métalliques par insolation laser. De façon très générale, le laser permet de réduire les ions Ag^+ en atomes Ag^0 puis un apport de température externe (four de recuit) ou photo-induite permet la précipitation des atomes en nanoparticules. Une description détaillée de ce mécanisme sera proposée dans le paragraphe 1.2.3. Dans le détail, le phénomène est un peu plus complexe que ça. En effet lors du recuit, seuls 20 % des ions Ag^+ qui se sont réduits restent sous forme de nanoparticules, les 80 % qui restent se ré-oxydent en se recombinaut avec les défauts créés dans le verre, pour reformer des ions Ag^+ [77, 111]. Ce phénomène d'oxydation est d'autant plus important que la température de recuit est élevée. Partant de ce constat, François Goutaland [80] a imaginé qu'un chauffage simultané avec l'irradiation laser permettrait de réduire l'oxydation de l'argent et de favoriser une croissance plus efficace des nanoparticules. Toujours dans le but d'accroître la taille et la concentration de nanoparticules d'argent formées, il a utilisé un laser UV continu ($\lambda = 244 \text{ nm}$) à la

place des lasers pulsés habituellement employés connus pour re-dissocier les nanoparticules métalliques en cas d'insolation laser intense et/ou prolongée [81, 100, 101, 112]. Les verres utilisés ont tout d'abord été synthétisés au laboratoire H. Curien par voie de fusion. La composition de base en pourcentage molaire de ces verres est de : 75 % de SiO_2 , 17 % de Na_2O , 5% de CaO et 0.2 % d'argent sous forme ionique comme élément dopant [80]. Il est intéressant de constater que la quantité de dopants est ici très faible. Rappelons que la limitation de cette quantité de dopants que l'on peut introduire dans le verre lors de sa fabrication est liée aux conditions de vitrification (cf. paragraphe 1.5 du chapitre 1). De tels verres sont « transparents » dans l'UV à 244 nm Il n'existe donc que peu d'augmentation de température photo-induite. Le schéma de la figure 56 représente le dispositif expérimental utilisé par François Goutaland pour la croissance des nanoparticules.

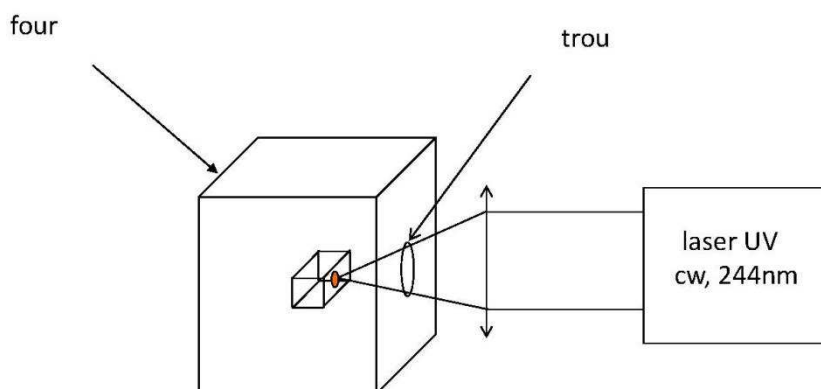


Figure 56: schéma du premier dispositif expérimental utilisé au laboratoire H. Curien pour la croissance des nanoparticules d'argent.

Le laser UV continu est focalisé sur la surface de l'échantillon de verre fabriqué, placé dans un four maintenu à une haute température (450°C), inférieure toutefois à la température de transition vitreuse.

Après avoir optimisé les différents paramètres lors de cette étude, les verres irradiés ont été caractérisés par spectroscopie de photoluminescence pour mettre en évidence la transformation des ions Ag^+ et par spectroscopie d'absorption UV/Visible pour montrer la formation des nanoparticules d'argent.

Les figures 57a et 57b montrent respectivement, le spectre de luminescence d'un verre après fabrication, excité à 244 nm et l'évolution de l'intensité de luminescence du même verre avec la durée d'irradiation. La bande d'émission centrée autour de 350 nm dans le spectre de luminescence du verre non irradié indique la présence d'ions Ag^+ alors qu'on assiste à un blanchiment de cette luminescence sur le spectre du verre irradié, blanchiment qui s'explique par la disparition de ces ions.

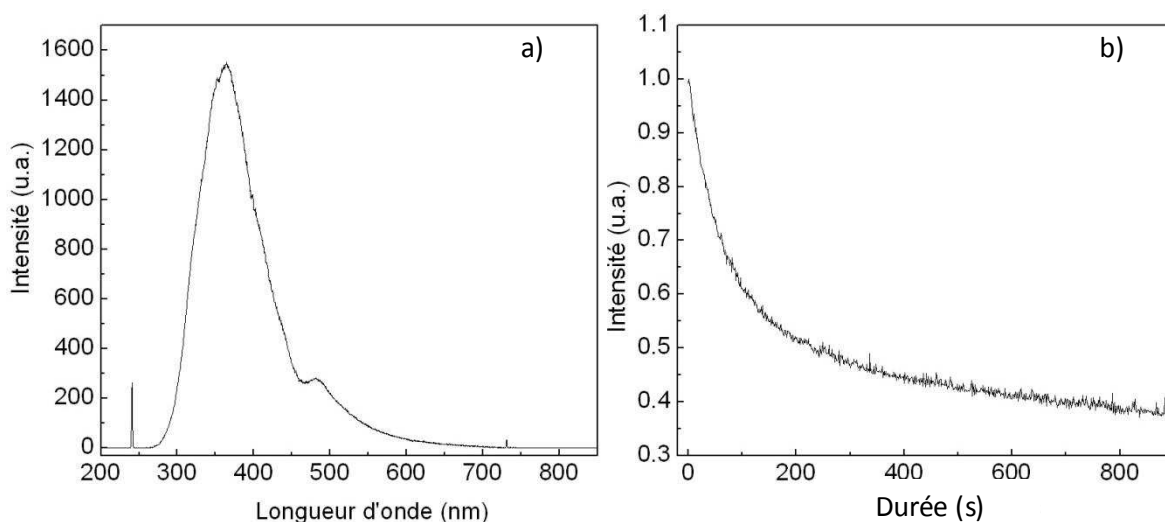


Figure 57: (a) : spectre de luminescence du verre après fabrication et (b) : évolution de l'intensité d'émission à 350 nm avec la durée d'insolation laser. La longueur d'onde d'excitation étant de 244 nm.

Cependant, cette caractérisation ne permet pas d'affirmer qu'il y a formation de nanoparticules d'argent. Pour cela, une analyse par spectroscopie d'absorption UV/visible a été réalisée. Le spectre d'absorption de la figure 58 montre très clairement la bande d'absorption centrée autour de 420 nm due à la résonance plasmon de surface des nanoparticules d'argent.

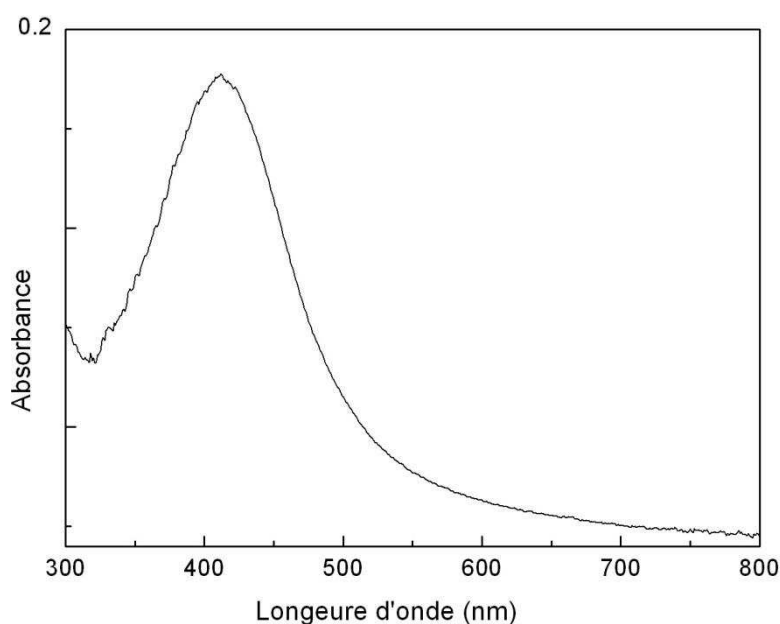


Figure 58 : spectre d'absorbance d'un verre de silice dopé Ag^+ , irradié pendant 20 s dans un four maintenu à 450°C.

La figure 59 rend compte de l'intérêt de réaliser un traitement simultané « irradiation + recuit thermique » pour la croissance des nanoparticules d'argent par rapport aux mêmes traitements réalisés successivement : l'absorbance des nanoparticules d'argent est supérieure quand les deux traitements sont simultanés, ce qui atteste probablement d'une plus grande quantité de nanoparticules d'argent. Une partie des atomes d'argent, formés par la réduction des ions Ag^+ durant l'irradiation est ré-oxydée lors du chauffage, ce qui limite la précipitation en nanoparticules. L'efficacité de cette ré-oxydation est beaucoup plus limitée lorsque les deux traitements sont simultanés, puisque les ions Ag^+ sont en permanence réduits par le laser.

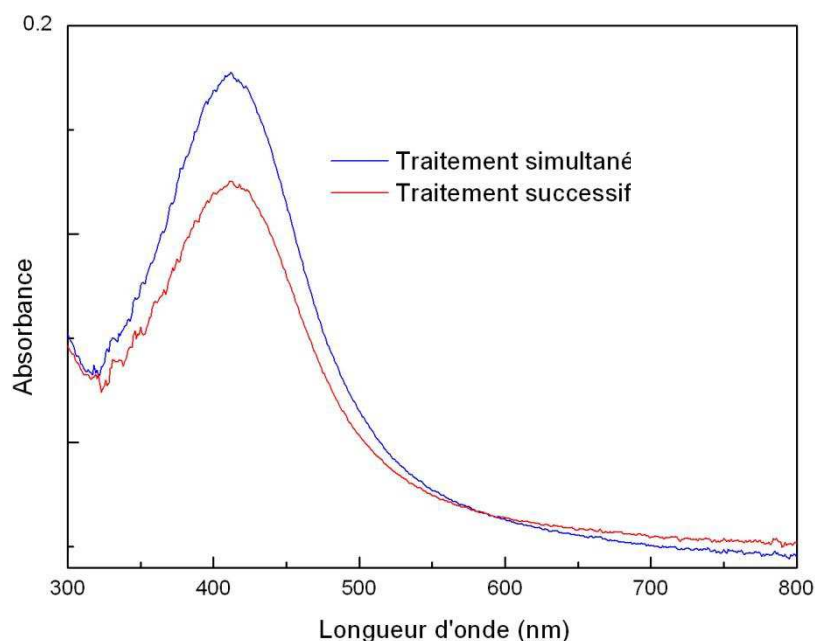


Figure 59 : spectres d'absorbance d'un verre traité simultanément par irradiation laser et recuit thermique (courbe bleue) et d'un même verre traité successivement par les deux techniques (courbe rouge).

Le très faible diamètre des nanoparticules d'argent ainsi formées empêche leur observation par MEB. Une estimation du diamètre a été obtenue via la théorie de Mie, donnant des diamètres de nanoparticules compris entre 2 et 3 nm pour les conditions optimales du traitement des échantillons.

A ce stade des travaux, on constate donc que la technique de traitements simultanés s'avère être la plus efficace pour faire croître des nanoparticules d'argent. Néanmoins, le diamètre et la concentration des nanoparticules restent « faibles », en regard notamment des applications visées, telles que l'effet SERS qui nécessite des concentrations importantes et des diamètres de plusieurs dizaines de nanomètres. Le principal facteur limitant est la faible concentration des ions Ag^+ dans le verre avant traitement. De ce fait, même si la mobilité de l'argent dans le verre augmente à haute température, les longueurs de diffusion requises pour la précipitation des atomes d'argent en nanoparticules sont trop importantes, limitant ainsi la taille et la concentration des nanoparticules formées.

Pour contourner cette limitation, des verres soda-lime ont ensuite été utilisés pour deux raisons :

- ils se prêtent bien à l'échange ionique et permettraient donc d'incorporer une plus grande concentration en ions Ag^+ dans le verre ;
- l'absorption très élevée du verre à 244 nm laisse escompter une forte augmentation de température sous insolation et donc, plus généralement, une photosensibilité importante du verre. L'utilisation des verres échangés a emmené une amélioration substantielle de l'efficacité de croissance des nanoparticules d'argent. La formation de nanoparticules d'environ 80 nm de diamètre a été obtenue en irradiant les verres échangés et en chauffant simultanément [80]. Ce résultat très encourageant est à la base de mon recrutement en thèse de doctorat pour améliorer le procédé mis en place et optimiser les paramètres utilisés.

1.2.2 Description et caractérisations des échantillons insolés

Mon travail de thèse a tout d'abord consisté à optimiser le banc d'insolation pour faciliter la croissance des nanoparticules concentrées et de diamètre permettant l'observation de l'effet SERS.

Au démarrage de mes travaux, le laser était focalisé sur la surface à insoler par le biais d'une lentille convergente de focale 20 cm. Les densités de puissance mises en jeu à la surface du verre restaient donc limitées (jusqu'à 80 kW/cm^2), ce qui imposait l'utilisation de puissances lasers et de durées d'insolation très élevées, et ainsi que de chauffer simultanément l'échantillon. Pour parer à cette limitation, un système de focalisation avec un objectif de microscope de grossissement $\times 10$ a été mis en place, ce qui a permis de réduire la taille du spot à la surface du verre, et par conséquent d'accroître les densités de puissance tout en utilisant des puissances modérées. Nous avons alors constaté qu'il n'était plus nécessaire de chauffer simultanément les échantillons, l'utilisation du banc devenant alors beaucoup plus simple et flexible. Le dispositif expérimental complet du banc d'irradiation que j'ai utilisé, est décrit dans le paragraphe 1.5 du chapitre 3. Lors de l'irradiation, l'échantillon est maintenu sur un support muni de platines de translation (x, y) pour pouvoir déplacer l'échantillon pendant l'irradiation. La vitesse des platines peut varier entre $100 \mu\text{m/s}$ et 15 mm/s .

Nous allons décrire dans le paragraphe qui suit les principaux paramètres expérimentaux qui influencent la croissance des nanoparticules, en termes de concentration et de taille. Nous donnerons alors les paramètres optimaux utilisés pour la préparation de substrats SERS.

1.2.2.1 Paramètres expérimentaux pertinents

Nous appelons « paramètres optimaux », les paramètres permettant d'obtenir des nanoparticules sphériques de diamètre d'au moins 100 nm et de concentration élevée, c'est-à-dire correspondant à un facteur de remplissage surfacique de l'ordre de 50 % (bien que non mesuré de façon précise).

1.2.2.1.1 Influence de la focalisation du laser

Comme indiqué précédemment (paragraphe 1.1.2 et 1.1.3), la couche contenant les ions Ag^+ a une épaisseur de quelques micromètres et la concentration des ions Ag^+ décroît « rapidement » à l'intérieur du verre. Par conséquent, pour que les irradiations soient efficaces, il est nécessaire que le laser soit focalisé sur la surface, c'est-à-dire là où la concentration des ions Ag^+ est la plus élevée. De plus, du fait de la très forte absorption de la matrice vitreuse à 244 nm, la profondeur de pénétration du laser dans le verre est réduite à quelques micromètres, ce qui rend inintéressante la focalisation du laser dans le volume de la zone échangée. La figure 60 montre l'influence des conditions de focalisation sur la surface du verre (cliché obtenu par microscopie optique en réflexion). Entre chaque trait photo-inscrit, l'échantillon a subi une translation axiale de $100 \mu\text{m}$, permettant ainsi de faire varier le point de focalisation de l'objectif de microscope sur l'échantillon. De gauche à droite, la focalisation a été réalisée à partir de l'intérieur de l'échantillon vers l'extérieur de l'échantillon. De par son rendu au microscope, nous avons estimé que le trait au centre de la figure 60 correspond à une focalisation à la surface du verre. On peut constater que les effets photoinduits sont les plus marqués pour le trait central et les traits situés de part et d'autre de ce dernier.

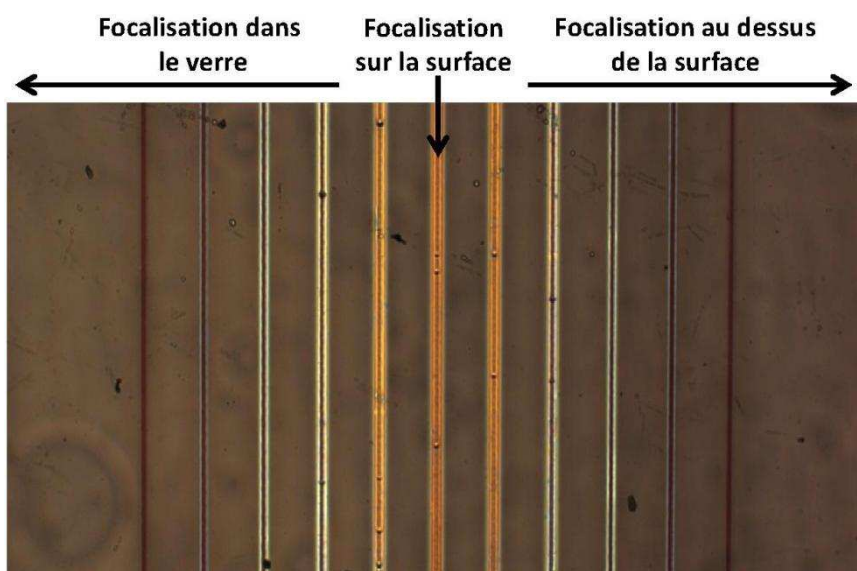


Figure 60 : influence de la focalisation du laser sur la réponse du verre à l'insolation (microscopie optique en réflexion).

Le banc d'insolation comporte également un dispositif muni d'une lampe blanche et d'une caméra permettant l'observation directe de la surface du verre et donc un réglage aisé de la focalisation.

1.2.2.1.2 Influence de la puissance laser

Une fois le laser focalisé à la surface du verre, il nous a fallu ensuite déterminer les puissances nécessaires à la croissance de « grosses » nanoparticules, sans pour autant entraîner la détérioration de la surface du verre. En focalisant le laser avec l'objectif de microscope x10, une large gamme de puissances permet de former les nanoparticules d'argent adaptées à un éventuel effet SERS, depuis 80 jusqu'à 150 mW pour les verres échangés dans les conditions optimales (cf. paragraphe 1.1.4). On appellera ces puissances, « puissance utiles ». Pour les puissances plus faibles, la surface du verre n'apparaît que très peu impactée (le verre est donc très faiblement modifié), ce qui indique que la croissance de « grosses » nanoparticules très concentrées n'a pas eu lieu, tandis qu'à partir d'un certain seuil de densité de puissance, on observe une modification nette de la zone irradiée, synonyme de la croissance de nanoparticules concentrées. En effet, l'observation en microscopie optique en réflexion (telle qu'installée sur notre banc) d'un trait insolé n'est possible que lorsque le coefficient de réflexion du verre est fortement modifié par la présence des nanoparticules. Ceci ne se produit qu'en cas de concentration en nanoparticules élevée [113]. Au-delà de 150 mW, les nanoparticules ne croissent plus mais la surface de la zone irradiée se détériore, rendant une éventuelle utilisation de la zone insolée impossible.

1.2.2.1.3 Influence de la durée d'irradiation (ou vitesse de déplacement)

Outre les paramètres déjà cités, la durée d'irradiation est également un paramètre déterminant. Nous avons d'ailleurs pu identifier deux mécanismes successifs différents qui se produisent durant l'irradiation laser. Ces mécanismes seront décrits en détail dans le paragraphe 1.2.3. Nous montrerons en particulier que la température du verre augmente très fortement dans la zone insolée et se stabilise pour des durées d'insolation de 500 ms au moins. Par conséquent, la détermination de

la densité de puissance laser optimale pour fabriquer les substrats SERS désirés ne s'obtient que pour une durée d'insolation donnée. Lors de l'insolation par un spot à la surface du verre, la durée d'irradiation est fixée avec un shutter optique ($t_{\text{minimum}} = 4$ ms). Lorsque nous insolons des traits, la durée d'insolation est alors fixée par la vitesse de déplacement de l'échantillon sous le faisceau laser.

1.2.2.1.4 Environnement des irradiations

De façon plus surprenante, nous avons constaté expérimentalement que la nature de l'atmosphère gazeuse dans laquelle sont effectuées les irradiations influence considérablement la croissance des nanoparticules d'argent. L'influence positive d'une atmosphère réductrice lors du recuit thermique de verre échangé pour la croissance de nanoparticules a déjà été mise en évidence [69]. Dans notre cas, nous avons insolé des échantillons de verre échangés dans différentes atmosphères gazeuses, en les plaçant dans une enceinte dont on peut contrôler l'atmosphère gazeuse et les pressions partielles. Nous avons étudié l'influence des environnements suivants : oxygène pur (milieu oxydant), l'azote pur (milieu inerte) et le « vide », c'est-à-dire que règne dans l'enceinte une pression résiduelle d'air de l'ordre 10^{-5} mbar (pompage secondaire avec une pompe turbo-moléculaire). Nous n'avons pas pu utiliser l'objectif de microscope ($\times 10$) pour focaliser le faisceau dans le cadre de cette étude, pour des raisons d'encombrement, de sorte que le faisceau a été focalisé avec une lentille convergente de distance focale 25 cm. Les densités de puissance laser à la surface des échantillons sont bien moindres qu'avec l'objectif de microscope mais nous avons compensé ce déficit en utilisant une puissance laser supérieure (180 mW contre 120 mW avec l'objectif de microscope). Après insolation, une analyse par microscopie optique permet de déterminer les conditions favorables à la croissance de nanoparticules d'argent, comme indiqué sur la figure 61. Pour chacune des conditions, l'image à gauche représente une observation en réflexion et en transmission pour celle de la droite. Lorsque l'irradiation est effectuée dans l'oxygène pur, les bords de la zone irradiée sont très réfléchissants lorsqu'observés en réflexion, et presque opaques en transmission. Ces observations sont caractéristiques d'une grande concentration en nanoparticules d'argent. A contrario, lorsque l'irradiation est effectuée sous vide ou dans une atmosphère de N₂, les bords du spot ne sont pas du tout réfléchissant et ont une transmission quasi-identique à celle du verre non irradié. Dans le cas d'une insolation effectuée dans l'air (80 % de N₂ et 20 % d'O₂), la zone insolée observée au microscope optique est quasi identique à celle irradiée dans l'oxygène pur, du fait des 20 % d'O₂ présents dans l'air. Ces observations laissent supposer que l'oxygène favorise la croissance des nanoparticules d'argent dans nos verres échangés. Pour valider cette hypothèse, nous avons fait varier la pression d'O₂ dans l'enceinte à l'aide d'un débitmètre massique. La croissance des nanoparticules d'argent n'est activée qu'à partir d'une pression d'O₂ supérieure ou égale à 30 mbar. Pour des pressions d'O₂ plus faibles, la croissance des nanoparticules d'argent n'est que très peu efficace. Par manque de temps, nous n'avons pas creusé plus sur l'influence de l'oxygène sur le processus de croissance. L'hypothèse vers laquelle nous tendons à ce stade est que le verre perd de l'oxygène pendant l'insolation, comme observé par Nahal *et al.* [114] dans des verres composites irradiés avec un laser continu à 488 nm. En assumant cette hypothèse, le verre devient alors déficient en oxygène et donc non-stœchiométrique, et consomme de l'oxygène de l'air pour combler ce

déficit. Néanmoins, d'autres expériences (mesure du taux de dégazage du verre sous irradiation à 244 nm) sont nécessaires pour valider cette hypothèse.

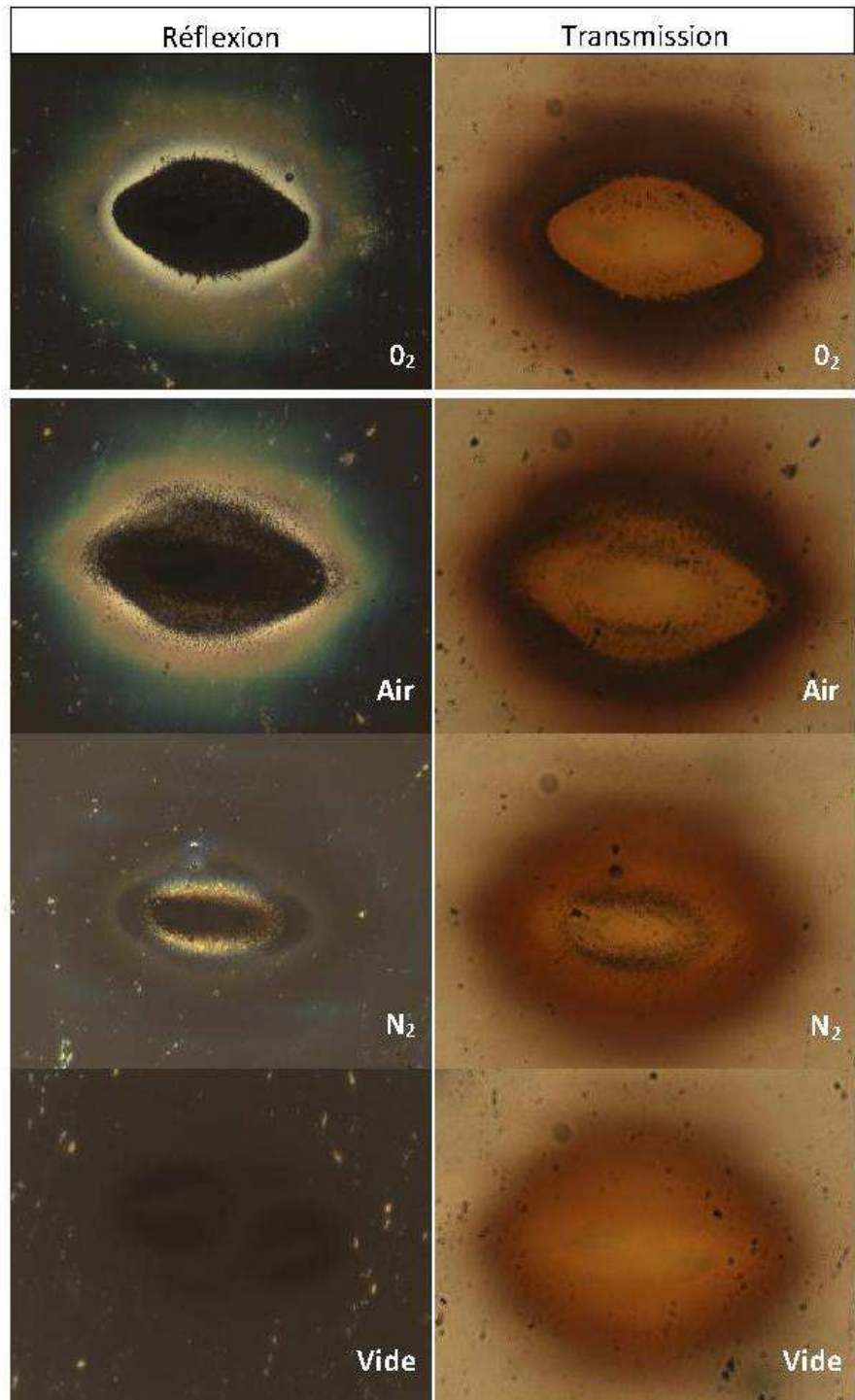


Figure 61 : analyse par microscopie optique montrant l'influence de divers environnements d'irradiation sur la croissance des nanoparticules.

En résumé, les critères essentiels pour la croissance des grosses nanoparticules sont tout d'abord la focalisation du laser et la puissance. Le laser doit en effet être focalisé à la surface du verre avec une puissance supérieure ou égale à 80 mW pour espérer faire précipiter des nanoparticules d'argent en forte concentration et de diamètre suffisamment grand. Ces deux paramètres peuvent

être regroupés dans la densité de puissance déposée. L'environnement des irradiations doit comporter de l'oxygène avec une pression au moins égale à 30 mbar. Les durées d'irradiation doivent être supérieures à quelques millisecondes. Le tableau ci-dessous ci-dessous donne le récapitulatif des gammes de valeurs utiles pour la précipitation des grosses nanoparticules.

Tableau 2 : Paramètres et gammes de valeurs nécessaires à la croissance de grosses nanoparticules.

Paramètres	Gammes utiles
densité de puissance	$\sim 200 - 400 \text{ kW.cm}^{-2}$
durée d'irradiation	$t > \text{quelques ms}$
environnement	Oxydant (pression d' $O_2 \geq 30 \text{ mbar}$)

1.2.2.2 Caractérisations d'un échantillon irradié dans les conditions optimales

Ayant défini les conditions d'irradiation appropriées à la croissance de nanoparticules d'argent concentrées et ayant un diamètre d'environ 100 nm, nous allons à présent caractériser un trait irradié dans ces conditions sur un échantillon échangé avec des paramètres optimaux, en utilisant les différentes techniques de caractérisation décrites dans le chapitre 3. Nous allons donc présenter ici les caractérisations en microscopie optique, par MEB, par spectroscopie d'absorption et par AFM, toutes effectuées sur le même échantillon échangé à 340°C pendant 15 minutes puis insolé à 150 mW avec une vitesse de déplacement des platines de 500 $\mu\text{m/s}$.

1.2.2.2.1 Microscopie optique

C'est la première analyse que nous effectuons sur nos échantillons, juste après l'irradiation laser. C'est une méthode rapide et simple d'analyse préliminaire permettant de valider l'efficacité de l'irradiation ou non. La figure 62 montre une image de microscopie optique en réflexion acquise sur un trait insolé dans les conditions ci-avant énumérées. La zone de passage du trait laser est localisée au centre du diché (dans la zone sombre). Sur les bords, les bandes colorées verticales traduisent la présence de nanoparticules différemment concentrées tandis que la bande sombre au milieu indique « l'absence », ne serait ce qu'en surface, des nanoparticules d'argent dans la zone irradiée. On remarque que les bandes de couleur sont bien délimitées et symétriques par rapport à la zone de passage du laser. Les nanoparticules sont donc formées sur les bords de la zone de passage du laser. Bien évidemment, cette caractérisation ne permet de donner qu'une information qualitative sur la concentration des nanoparticules et aucune information quant à la taille des nanoparticules. Rappelons que le diamètre du faisceau est d'environ $6 \pm 1 \mu\text{m}$ alors que la zone affectée par les irradiations est ici supérieure à 50 μm . On remarque que la largeur de la zone « dépourvue » de nanoparticules au centre est également supérieure au diamètre du spot, ce qui exdu donc d'interpréter la formation de celle-ci uniquement par l'impact laser.

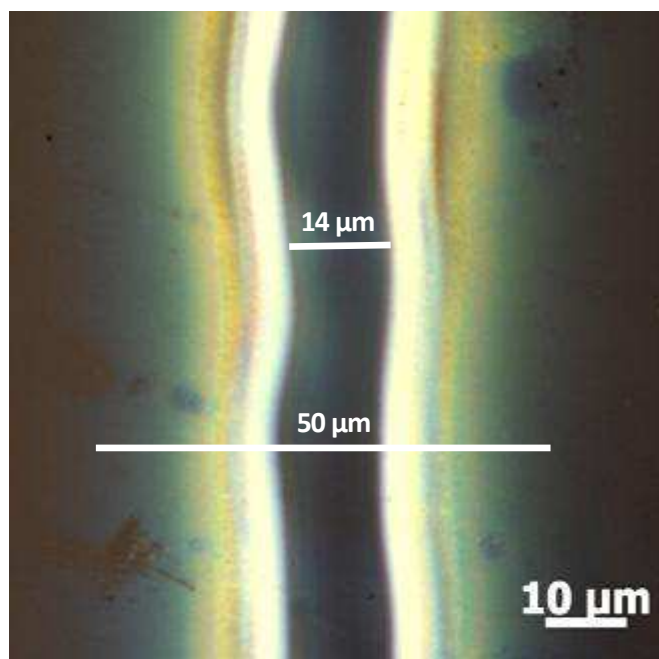


Figure 62 : MO en réflexion de l'ensemble de la zone modifiée par l'irradiation avec les paramètres optimaux. Le « zig-zag » observé est probablement lié à des vibrations mécaniques lors de l'irradiation.

1.2.2.2 Microscopie Electronique à Balayage (MEB)

Pour visualiser les nanoparticules formées, nous disposons d'un MEB avec une résolution donnée par le fabricant d'environ 1,5 nm. Pratiquement, les diamètres les plus petits que nous avons pu estimer sont de l'ordre de 10 nm. Les conditions de nos mesures ont été données dans le paragraphe 2.2.2 du chapitre 3. L'image MEB de la figure 63 montre un « zoom » du bord droit du trait observé en microscopie optique de la figure 62, soit une largeur totale d'environ 20 µm (le cliché MEB ne contenant pas tout le bord du trait). Bien évidemment, observer une telle largeur par MEB avec un grossissement de $\times 60000$ nécessite d'acquérir plusieurs images côte à côte puis de les assembler. On distingue cinq zones différentes en termes de taille et de distribution des nanoparticules formées (à noter que seule une partie du centre (zone 1) et du bord extérieur apparaissent sur l'image MEB). En comparant leurs largeurs avec celles des bandes colorées de l'image optique de la figure 62 (observée avec un grossissement plus important mais qui n'est pas présentée ici), nous avons pu montrer que ces 5 zones correspondent bien aux différentes bandes colorées présentes sur l'image de microscopie optique. Au centre, on observe très peu de nanoparticules de faible diamètre (entre 10 et 30 nm), ce qui confirme l'interprétation des clichés obtenus par microscopie optique.

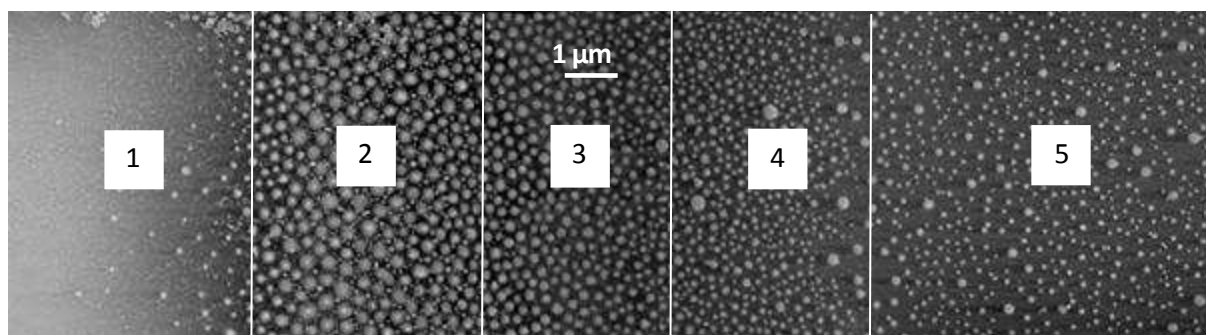


Figure 63: panorama MEB d'un trait irradié avec les paramètres optimaux. Cette image est constituée de plusieurs images MEB réalisées à partir du bord droit du trait laser puis accolées les unes aux autres.

Le Tableau 3 indique les tailles et les concentrations estimées des nanoparticules présentes dans les différentes zones du panorama MEB, à partir d'un programme de reconnaissance de forme effectué par Corinne Fournier, maître de conférence au laboratoire Hubert Curien, basé sur la corrélation normalisée de l'image avec des motifs obtenus par ré-échantillonnage (à différentes échelles) d'un motif extrait de l'image manuellement. On constate que la concentration et la taille des nanoparticules décroissent au fur et à mesure que l'on s'éloigne du trait insolé (zones 2 à 5 de la figure 63). Nous montrerons dans le chapitre 5 que le signal Raman est le plus intense dans la zone 2.

Tableau 3: tableau recensant les tailles et concentrations des nanoparticules présentes dans les différentes zones de la Figure 63. Pour les zones 2 et 3, nous avons fait l'hypothèse d'une double distribution de tailles.

	Taille (en nm)	Concentration surfacique (en %)
Zone 2	30 nm /150 nm	43 %
Zone 3	80 nm /100 nm	30 %
Zone 4	70 nm	25 %
Zone 5	60 nm	10 %

1.2.2.2.3 Spectroscopie d'absorption

Les analyses citées jusqu'ici ne permettent pas de confirmer que ce sont bien des nanoparticules d'argent qui sont formées dans le verre. Pour cela, une mesure du spectre d'absorbance dans la zone irradiée est nécessaire, pour vérifier la présence ou non de la bande d'absorption due à la Résonance Plasmon de Surface (RPS) des nanoparticules d'argent, centrée autour de 420 nm. La figure 64 montre le spectre d'absorbance mesuré sur les bords du trait insolé. On rappelle ici que le spectromètre utilisé permet d'obtenir une résolution spatiale de 12.5 µm. Par conséquent, la mesure couvre plusieurs zones de l'image MEB de la figure 63. La bande d'absorption centrée à 424 nm atteste de la présence de nanoparticules d'argent.

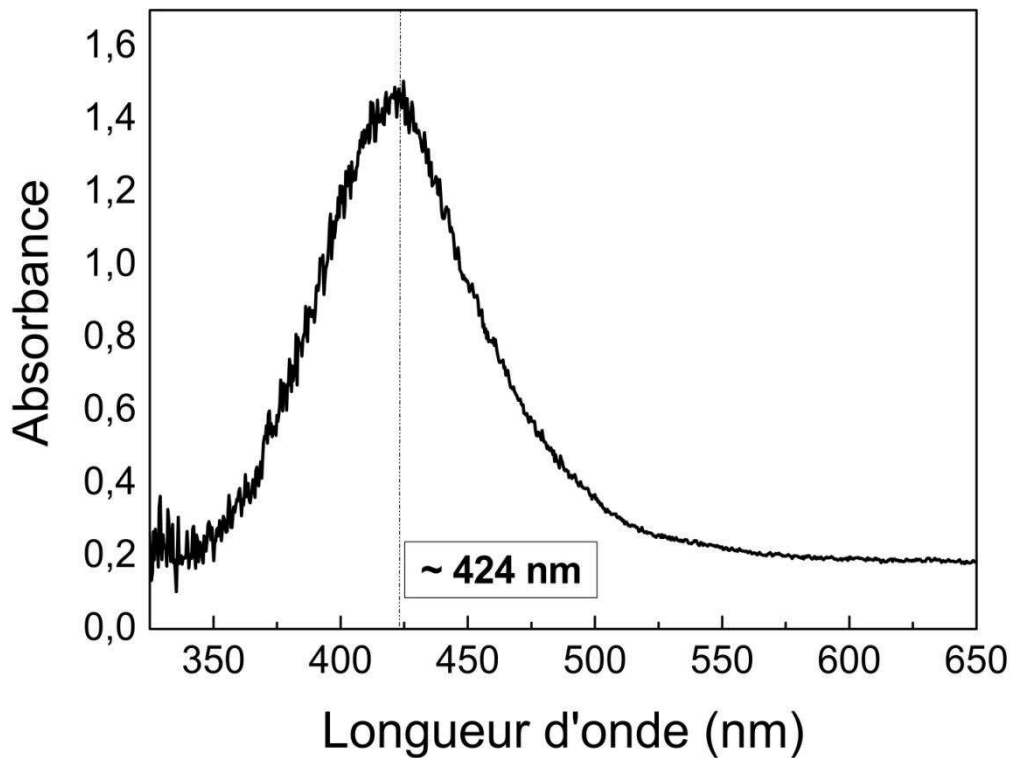


Figure 64: spectre d'absorbance enregistré dans une zone couvrant les zones 2, 3 et 4 environ de l'image MEB de la Figure 63, attestant de la présence de nanoparticules d'argent.

1.2.2.2.4 Caractérisation des nanoparticules d'argent par AFM

L'analyse topographique des échantillons est également très importante dans le but de réaliser un substrat SERS, puisque l'intensité du signal SERS dépend de la rugosité de surface [3]. L'analyse par AFM est donc tout à fait appropriée pour ce faire. La figure 65 montre les résultats obtenus pour le trait insolé étudié précédemment. On peut mesurer à partir du profil 3D de la figure 65b une élévation de 600 nm dans la zone insolée (figure 65c), ce qui est différents des résultats reportés à propos d'irradiations lasers pulsées de verres échangés à l'argent où c'est un creux (ablation) qui est obtenu [115]. La largeur à mi-hauteur de la zone surélevée, estimée à 15 μm , est supérieure à la largeur du spot laser et correspond à la zone ne contenant pas de nanoparticules, identifiée par microscopie optique et MEB (figure 62 et figure 63). Ce résultat montre, une nouvelle fois, que la zone impactée par l'insolation laser est bien plus étendue spatialement que le spot laser lui-même.

c)

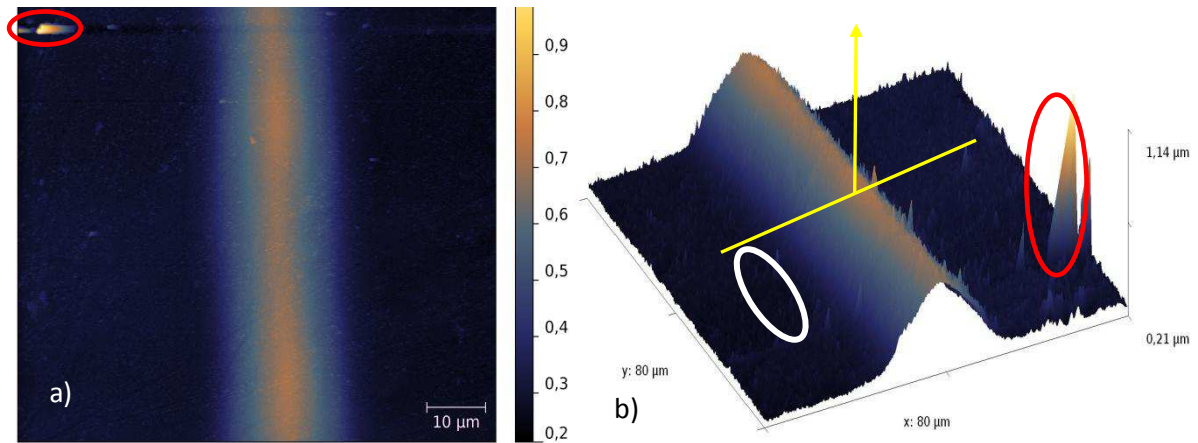


Figure 65: analyse AFM d'un trait irradié ; (a) : vue large du trait laser ; (b) : vue en 3D du trait montrant une élévation de la surface de l'ordre de 600 nm. Les ellipses rouges dans les deux figures indiquent un artéfact qui peut être dû à une poussière présente sur le verre lors de la mesure.

Pour corroborer l'analyse AFM avec les autres techniques d'analyse, nous avons fait un « zoom » sur un des bords de la « bosse » (figure 66a). Nous avons réalisé ce zoom dans la partie encadrée par l'ellipse blanche de la figure 65b (zone 2 sur l'image MEB) où les grosses nanoparticules fortement concentrées entourées de petites nanoparticules ont été formées. Pour retrouver cette zone à l'AFM, nous avons repéré le centre du trait, ensuite nous nous sommes décalés de la distance appropriée.

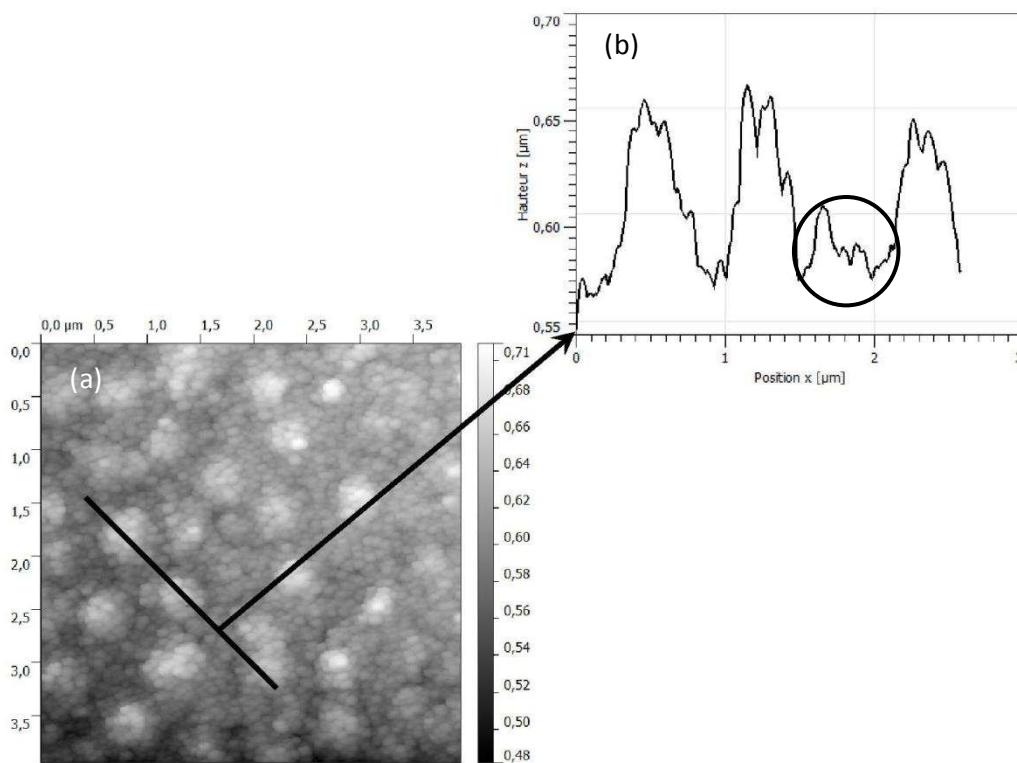


Figure 66: (a) image AFM ($4 \times 4 \mu\text{m}^2$) des nanoparticules formées sur le bord du trait analysé; (b) profil de hauteur des nanoparticules, extrait de l'image (a).

On peut y discerner les nanoparticules observées au MEB dans la zone 2 de la figure 63 confirmant que nous sommes bien dans cette zone. Le profil de hauteur (figure 66b), extrait de l'image AFM de la figure 66a, montre une hauteur maximale de 100 nm environ, en bon accord avec le diamètre moyen des plus grosses nanoparticules, estimé d'après le diché MEB de la figure 63. De même pour

les plus petites nanoparticules situées à la surface du verre, pour lesquelles une hauteur de 30 nm est mesurée (zone encerclée sur la figure 66b). Les hauteurs mesurées d'après le profil AFM sont du même ordre de grandeur que le rayon des mêmes nanoparticules mesurées au MEB. Pour compléter cette analyse, le profil 3D de cette zone est présenté sur la figure 67. Les nanoparticules d'argent apparaissent une nouvelle fois très clairement : de « grosses » nanoparticules de 100 à 150 nm de diamètre entourées de nanoparticules plus petites (~20-30 nm). Le diché de la figure 67 montre également une très grande densité de nanoparticules d'argent à la surface du verre, ce qui est essentiel pour fabriquer des substrats SERS.

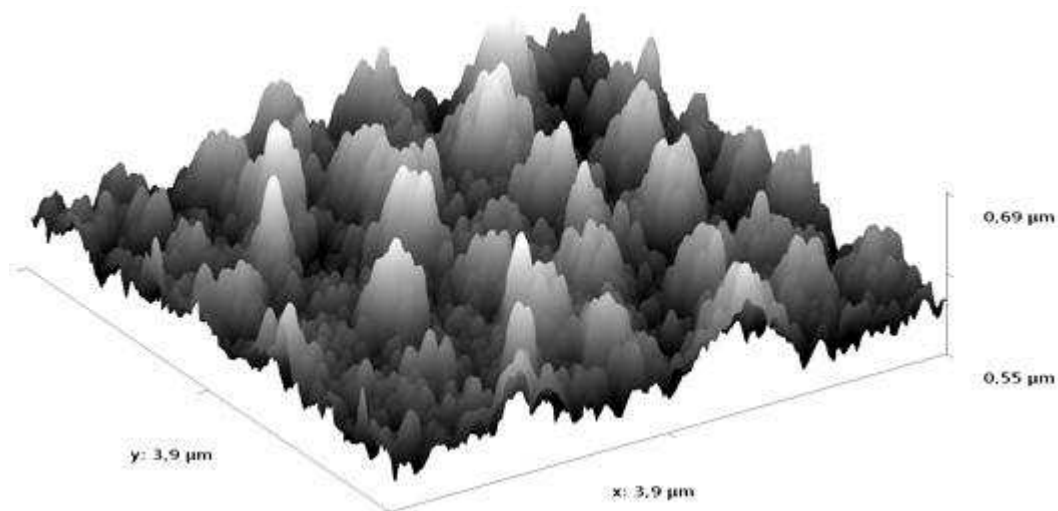


Figure 67: vue en « 3D » des nanoparticules d'argent, prise sur le bord du trait irradié et montrant leur très forte concentration.

Nous pouvons donc conclure que les nanoparticules d'argent, réparties en deux classes de diamètres (30 et 150 nm approximativement), sont localisées à la surface du verre, sur les bords du trait insolé.

1.2.2.3 Distribution volumique des nanoparticules créées

Nous savons à ce stade que les nanoparticules d'argent sont localisées à la surface du verre, sur les bords de la zone insolée. De par la profondeur de pénétration du faisceau laser à 244 nm (estimée à quelques micromètres) [116], et la présence d'ions argent jusqu'à quelques micromètres sous la surface du verre (dans l'épaisseur de la couche échangée), il est fort probable que le verre dopé subit des modifications photo-induites dans le volume durant l'irradiation. Même si la spectroscopie d'absorption et la microscopie optique en transmission « voient » les nanoparticules éventuellement présentes dans le volume du verre, ces caractérisations ne permettent pas de mettre en évidence de telles nanoparticules. La distribution en profondeur des nanoparticules formées reste donc à prouver.

Pour vérifier cette hypothèse, nous avons employé une méthode assez utilisée dans la littérature qui consiste à procéder à un décapage par étapes de la surface du verre puis à analyser la nouvelle surface obtenue [117, 118]. A noter que l'échantillon étudié ici est différent de celui des paragraphes précédents. Cette fois, c'est un échantillon échangé à 340°C pendant 10 minutes puis insolé à 200 mW qui a été étudié. L'épaisseur de la couche échangée est approximativement de 6-7 µm. La valeur élevée de la puissance utilisée ici est liée simplement au fait que les irradiations ont été

réalisées avec focalisation par le biais d'une lentille convergente de distance focale 20 cm. En effet, cette étude a été faite au début de ma thèse, où seul ce système de focalisation nécessitant de fortes puissances était disponible.

L'échantillon contenant la zone insolée est trempé dans une solution d'acide fluorhydrique (HF) diluée à 3 % par palier de 2 minutes 30 secondes, afin d'enlever une épaisseur de verre d'environ $1,2\text{ }\mu\text{m}$ (hauteur mesurée avec un profilomètre). La durée de trempe dans le HF varie de 2min30 à 12min30, ce qui nous a permis de créer 7 « marches » à travers la zone échangée.

Une fois l'échantillon rincé à l'eau, nous avons réalisé des images MEB et enregistré les spectres d'absorbance sur les zones du trait laser que nous appellerons : « centre », « bord1 » et « bord2 » pour chacune des 7 « marches » formées (illustration de ces zones dans la figure 68, prise avant attaque HF).

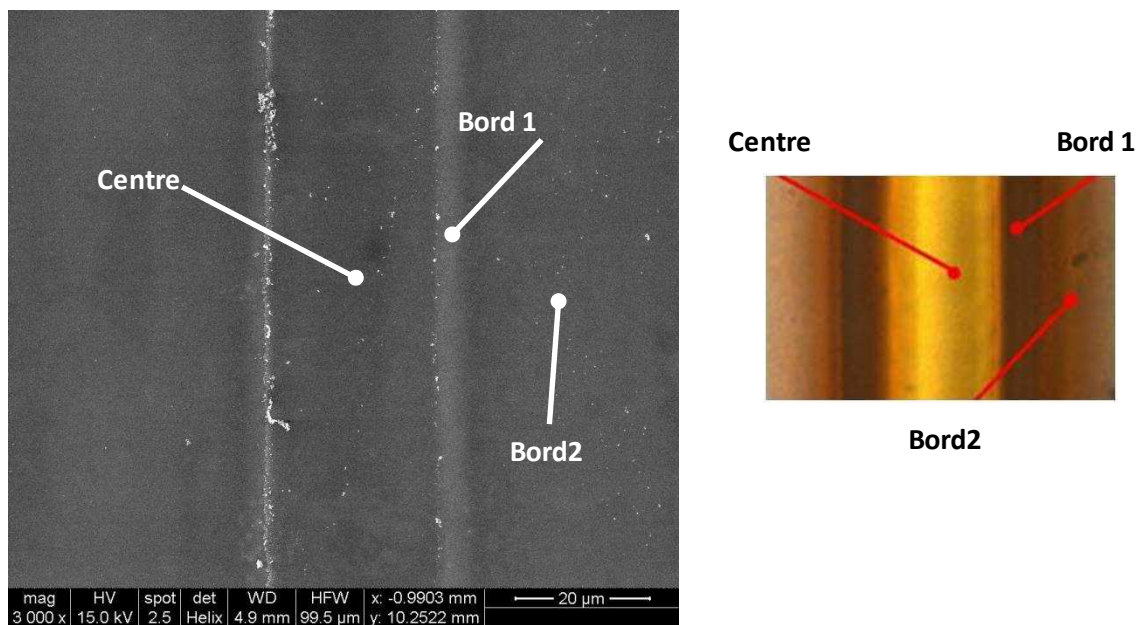


Figure 68 : à gauche : image MEB montrant le trait entier (bords y compris) et à droite : image optique correspondante. A noter que cette image a été prise avant l'attaque au HF.

Remarquant qu'au fur et à mesure de l'attaque HF, la partie centrale du trait se réduit, les clichés MEB relatifs au « bord1 » sont donc enregistrés sur des zones de plus en plus proches du centre du trait, comme le montre la figure 69, alors que le « bord2 » est toujours localisé à une distance fixe d'environ $35\text{ }\mu\text{m}$ du centre.

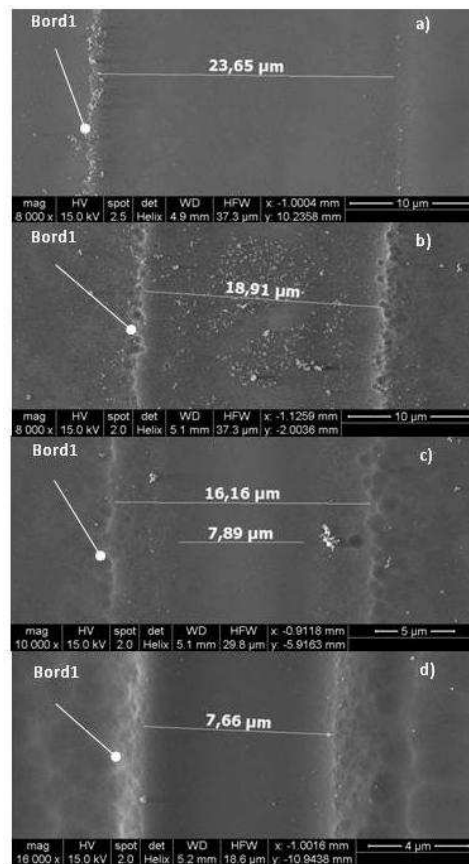


Figure 69 : clichés MEB présentant l'évolution de la largeur de la zone centrale affectée par l'insolation laser en fonction de la durée de l'attaque HF : a) non attaquée, b) 2min30, c) 5min et d) 7min30. Les échelles des différents clichés sont indiquées sur la figure.

Les figures 70, 71 et 72 montrent les clichés obtenues par MEB respectivement au « centre », sur le « bord1 » et sur le « bord2 », pour des durées de trempe dans le HF allant de 2min30 à 7min30. Au-delà de 7min30, aucune nanoparticule n'est visible par MEB quelle que soit la zone étudiée. C'est pourquoi nous ne présentons pas les images correspondantes à ces durées ici.

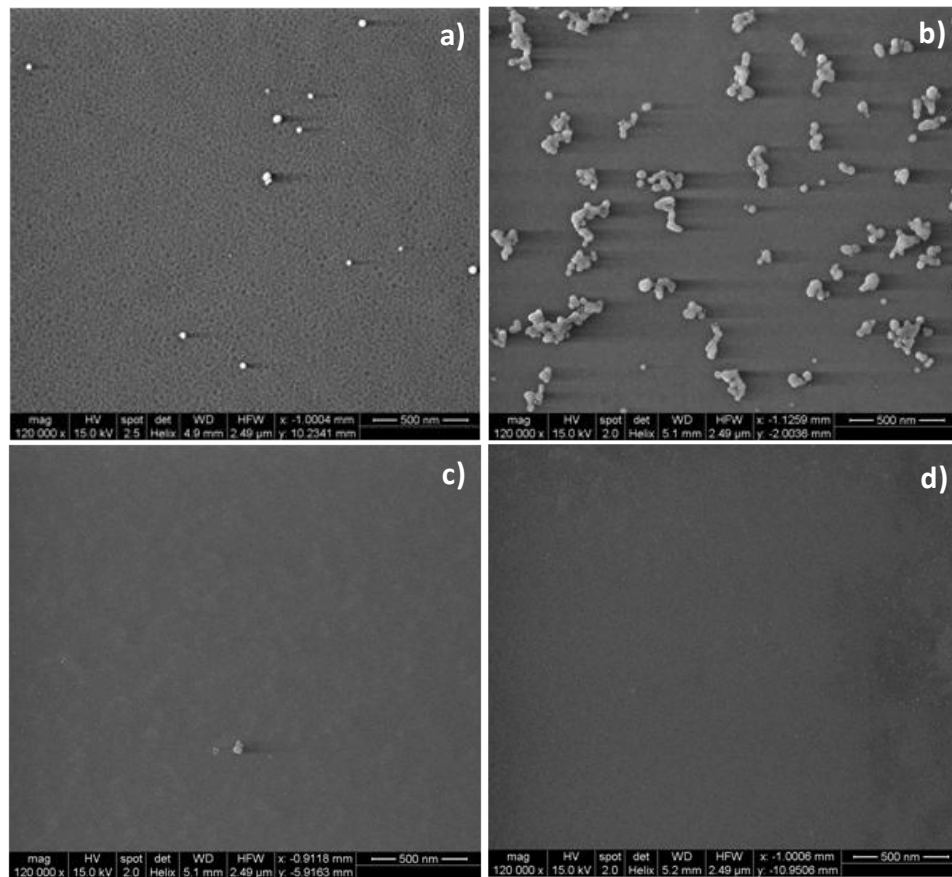


Figure 70 : images MEB du « centre » d'un trait : a) non attaqué, b) après 2min30 d'attaque HF, c) après 5min d'attaque HF, d) après 7min30 d'attaque HF.

Au « centre », nous ne décelons que très peu de nanoparticules en surface (de diamètre entre 15 et 30 nm) (figure 70a). Par contre, à 2min30, il apparaît de grosses nanoparticules agglomérées, qu'on ne voit plus dès 5 min d'attaque.

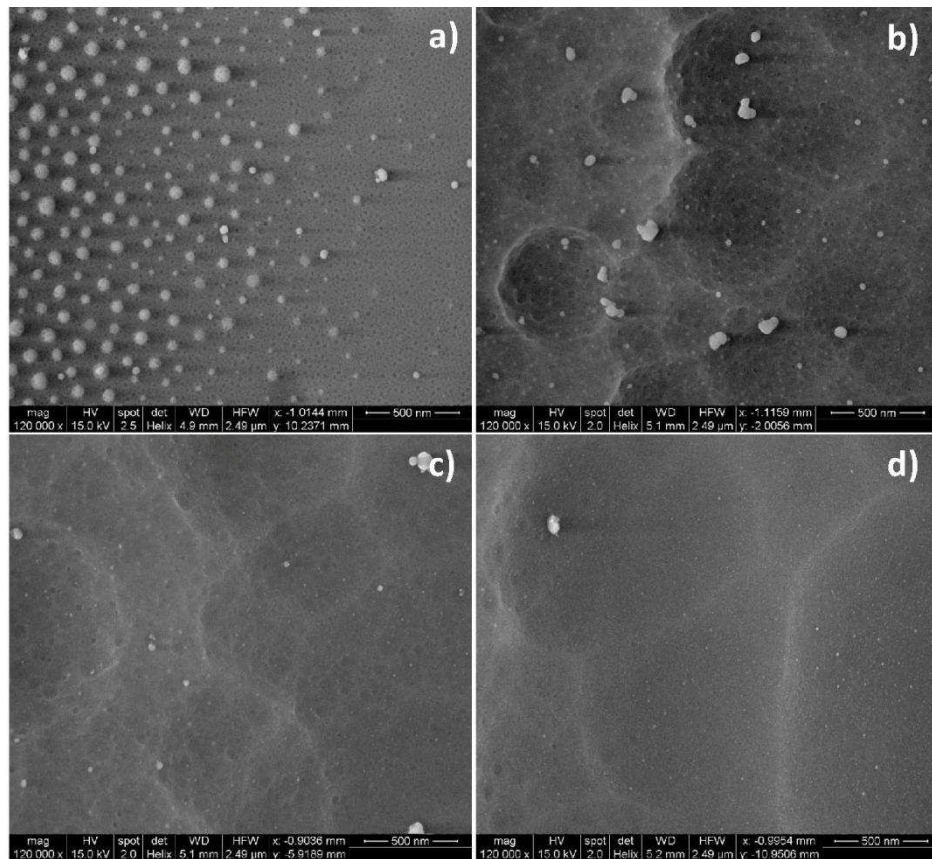


Figure 71 : images MEB du « bord 1 » d'un trait : a) non attaqué, b) après 2min30 d'attaque HF, c) après 5min d'attaque HF, d) après 7min30 d'attaque HF.

Sur le « bord1 » (figure 71a), il apparaît clairement que les nanoparticules d'argent de gros diamètre (entre 50 et 80 nm) sont majoritairement localisées à la surface de l'échantillon. Sur le cliché à 2min30 (figure 71b), on distingue encore quelques grosses nanoparticules non sphériques cette fois, de diamètre ≥ 50 nm (formées par agglomération) et d'autres plus petites dont le diamètre varie entre 10 et 30 nm. Sur le cliché à 5min (figure 71c), il reste quelques nanoparticules de diamètre 30 nm mais en faible quantité. Sur le cliché à 7min30 (figure 71d), il est difficile de conclure quant à la présence de nanoparticules.

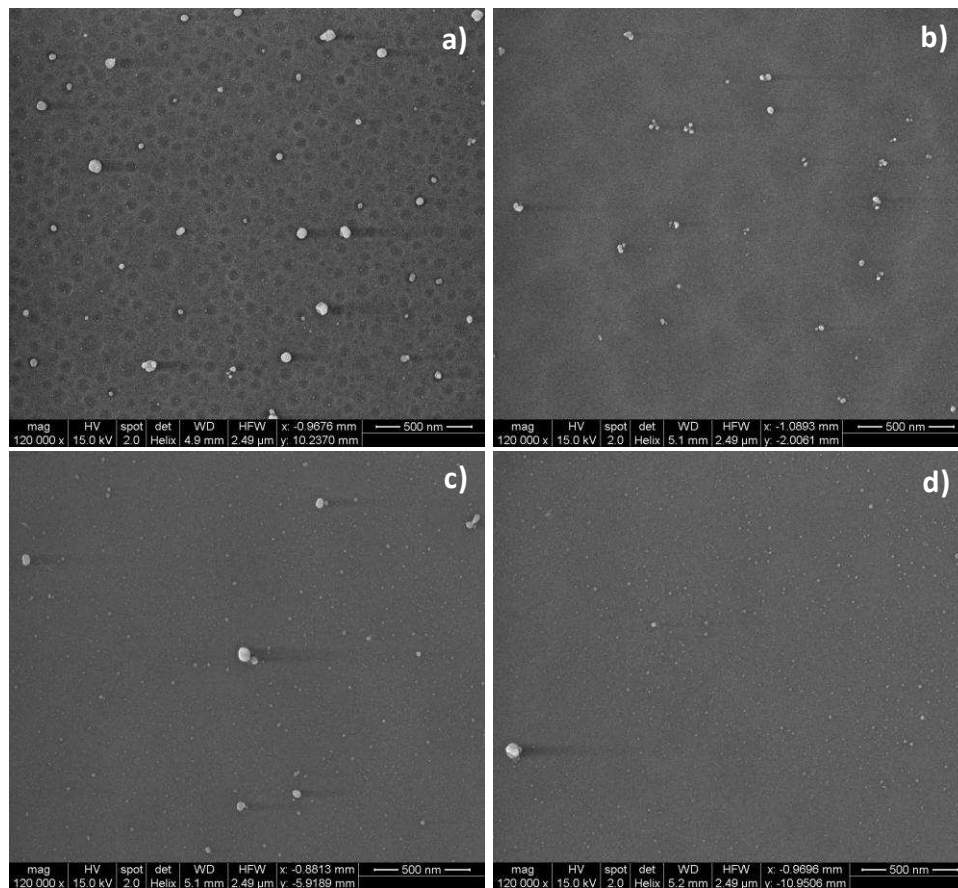


Figure 72 : images MEB du « bord2 » d'un trait : a) non attaqué, b) après 2min30 d'attaque HF, c) après 5min d'attaque HF, d) après 7min30 d'attaque HF.

Sur le « bord2 » non attaqué, des nanoparticules d'argent sont présentes en surface (de diamètre entre 30 et 50 nm), avec une concentration bien plus faible par rapport au bord1 non attaqué (figure 72a). Sur le diché à 2min30 (figure 72b), on distingue des nanoparticules en faible concentration de taille plus petite (diamètre entre 10 et 30 nm). Sur le diché à 5min (figure 72c), il ne reste quasiment plus de nanoparticules. Comme dans le cas du « bord1 », à 7min30 (figure 72d), il est difficile de conclure quant à la présence de nanoparticules.

Il faut préciser que l'attaque HF n'est probablement pas uniforme et que le HF réagit plus vite avec le métal qu'avec le verre. Ainsi, l'homogénéité de l'attaque HF selon les zones de l'échantillon (irradiées ou non, présences de nanoparticules à la surface ou non) est un paramètre à prendre en compte dans l'interprétation de ces résultats expérimentaux, comme le montre la figure 73.

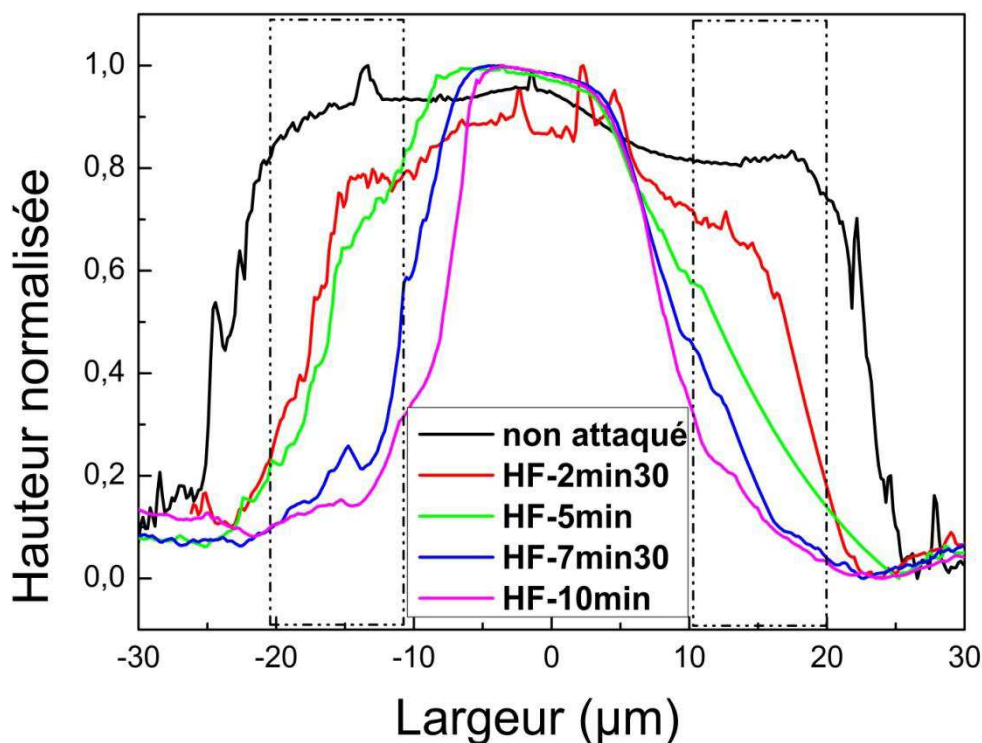


Figure 73 : Profil du « trait » mesuré par AFM en fonction de la durée de l'attaque HF (les données ont été normalisées pour une comparaison plus aisée). Les zones entourées sur la figure indiquent la localisation des grosses nanoparticules visibles en surface sur la Figure 71a.

On constate que la largeur du trait se réduit au fur et à mesure de l'attaque HF, conformément à ce que nous avons observé au MEB. Cette évolution indique clairement que le HF attaque plus rapidement les bords du trait insolé, c'est-à-dire les zones « métalliques », contenant des nanoparticules d'argent concentrées, plutôt que le centre du trait. Les zones entourées par des rectangles en pointillés sur la figure 73 indiquent la localisation des grosses nanoparticules visibles en surface sur la figure 71a. Au centre du trait, les nanoparticules n'étant pas présentes en surface, le HF attaque alors du verre essentiellement constitué de liaisons chimiques Si-O, dont l'énergie très élevée (452 kJ/mol) rend l'attaque HF moins efficace que celle de l'argent métallique.

Cela signifie qu'il faut être prudent lors de la comparaison des résultats obtenus sur les différentes zones. Les différentes zones n'étant pas attaquées uniformément, les épaisseurs retirées ne sont pas identiques. Pour un temps d'attaque donnée, l'épaisseur retirée sur les « bords » est plus importante qu'au centre.

De plus, il n'est pas impossible que le HF ait attaqué des nanoparticules présentes en surface comme le montre le cliché de la figure 74 enregistré sur le « bord1 » du trait après 7min30 d'attaque où l'on voit clairement des empreintes laissées par des nanoparticules arrachées par le HF.

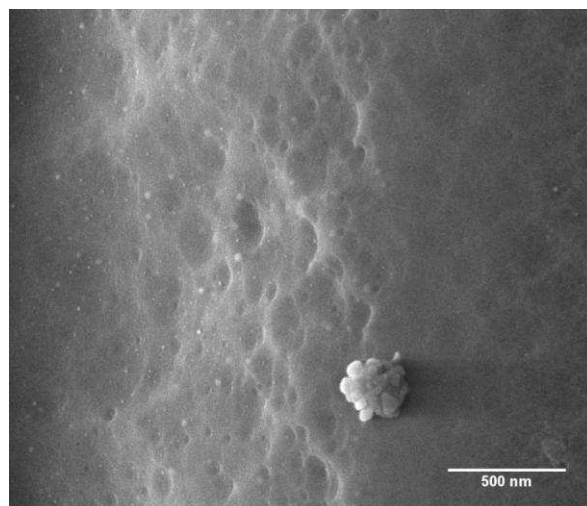


Figure 74 : cliché obtenu par MEB montrant les empreintes laissées par les nanoparticules dissoutes lors de l'attaque au HF sur le bord de la zone insolée.

Il reste donc délicat de conclure quant à l'absence des nanoparticules dans le volume du verre à partir des clichés MEB. Néanmoins, d'après cette analyse au MEB, on peut affirmer d'ores et déjà que des nanoparticules sont présentes au centre mais que celles-ci sont enterrées à une profondeur proche de la surface. Sur les deux bords (1 et 2), les nanoparticules sont présentes à la fois en surface et dans le volume à une profondeur supérieure à celle des nanoparticules situées au centre.

La figure 75 présente maintenant les spectres d'absorbance enregistrés au « centre » (a), sur le « bord 1 » (b) et sur le « bord 2 » (c) pour chacune des différentes marches ci-avant donnée. Compte tenue de la différence de résolution lorsque le trait à analyser est observé au MEB par rapport au microscope optique couplé au spectrophotomètre Raman utilisé pour la mesure de l'absorption UV/visible résolue spatialement, il est possible que les zones analysées (centre, bord1 et bord2) par les deux techniques ne se recouvrent pas dans les deux cas. Cependant les spectres d'absorption étant pris au fur et à mesure que l'on s'éloigne de la zone irradiée, on peut affirmer sans risque de nous tromper que les spectres des zones (centre, bord1 et bord2) de la figure 75 représentent bien l'évolution de l'absorption au fur et à mesure que l'on s'éloigne de la zone insolée.

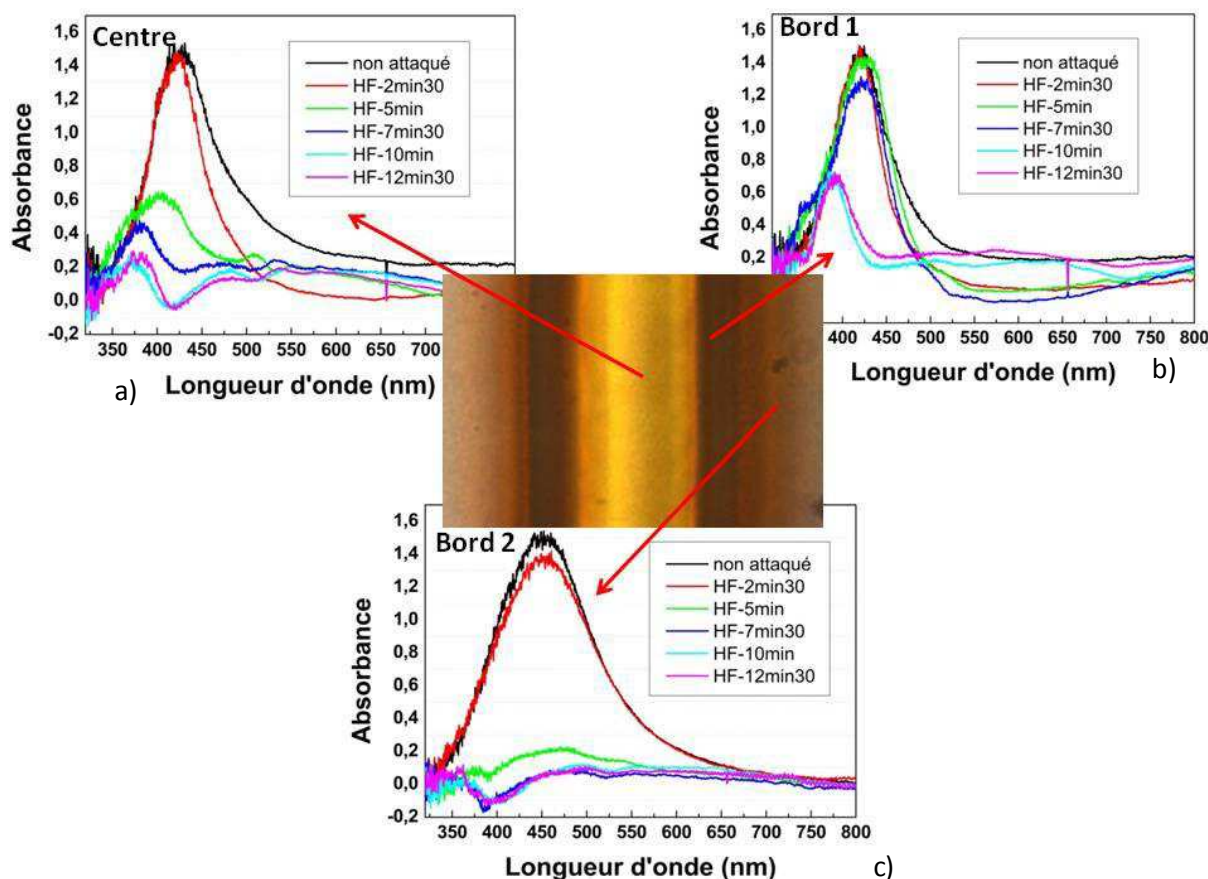


Figure 75 : évolution de la résonance plasmon des nanoparticules d'argent avec la durée d'attaque HF. Les spectres ont été enregistrés sur trois zones distinctes du trait laser visibles sur l'image de MO insérée dans la figure : a) au centre, b) sur le bord1 et c) sur le bord2.

La bande d'absorption caractéristique de la résonance plasmon de surface des nanoparticules d'argent apparaît au « centre » du trait (figure 75a) à 425 nm alors que très peu de nanoparticules sont visibles en surface, confirmant qu'elles se trouvent donc enterrées dans une zone proche de la surface. Dès 5 min d'attaque, l'intensité de la bande chute brutalement (aucune nanoparticule n'est visible en ce moment au MEB) et se décale vers le bleu (jusqu'à 380 nm environ) jusqu'à disparaître pour des temps d'attaque supérieurs à 10 min. La diminution en amplitude de la bande indique une diminution de la concentration en nanoparticules [29]. Il est difficile d'identifier avec certitude l'origine du déplacement vers le bleu seulement à partir du spectre. En effet, plusieurs paramètres peuvent influencer la position et la largeur de la bande (taille, distribution en taille, concentration, matrice, ...) [27, 29] et seule une modélisation prenant en compte la structure exacte de notre échantillon permettrait d'expliquer ce changement de position. Mais, on peut penser raisonnablement que ce décalage est signe d'une diminution de la taille moyenne des nanoparticules.

Même s'il nous est difficile de connaître avec exactitude la profondeur des nanoparticules, nous pouvons quand même dire, grâce aux analyses précédentes que, au « centre », les nanoparticules créées sont majoritairement réparties sous la surface et sur une épaisseur de quelques microns proche de la surface.

Sur le bord1 (figure 75b), il apparaît la bande d'absorption caractéristique de la résonance plasmon de surface des nanoparticules d'argent. Contrairement au « centre », la bande ne subit pas de modification importante de position jusqu'à 10 min (on note quand même une légère diminution de l'intensité). Puis, à partir de 10 min, l'intensité de la bande chute radicalement quasiment diminuée par plus de la moitié) et la bande se décale vers le bleu jusqu'à rejoindre une position spectrale voisine de celle obtenue au centre dans les zones les plus enterrées (environ 390 nm). Le HF attaquant préférentiellement les zones contenant des nanoparticules, il est fort probable que, pour un temps d'attaque donné, l'épaisseur retirée sur le « bord1 » soit plus importante qu'au « centre ». Ainsi, pour 7min30 d'attaque, sur le « bord1 », la résonance plasmon, clairement visible contrairement au « centre », indique que les nanoparticules sont donc présentes en quantité non négligeable à une plus grande profondeur sur le « bord1 » qu'au « centre ». De plus, si l'on revient à la figure 73, on s'aperçoit que, lorsque le temps d'attaque passe de 7min30 à 10min, le profil varie peu contrairement aux temps plus courts. Au bout de 10 minutes, l'attaque au HF n'est donc plus aussi efficace sur le bord1, corroborant ainsi le fait que la concentration en nanoparticules qui subsistent sur le bord du trait à cette profondeur a chuté.

Ainsi, sur le bord1 du trait (figure 75b), la majorité des nanoparticules d'argent est donc située à la surface du verre mais elles sont également concentrées dans les premiers micromètres de la zone échangée.

Sur le « bord 2 » (figure 75c), les nanoparticules d'argent ne sont que très peu enterrées puisque l'absorption due à la résonance plasmon (située à environ 450 nm) disparaît après 2min30.

La chute de l'absorbance au « centre » pour des temps d'attaque plus courts que sur le bord1 peut s'expliquer à partir du mécanisme de croissance des nanoparticules que nous décrirons dans le paragraphe suivant. En effet, nous montrerons que les nanoparticules sont d'abord formées sous le faisceau au centre puis diffusent très rapidement vers le bord, entraînant ainsi une diminution de la concentration au centre et une augmentation sur les bords.

Cette étude de la distribution en profondeur de la zone échangée et insolée à 244 nm montre donc que des nanoparticules d'argent sont bien présentes dans le volume. Elles sont majoritairement localisées à la surface sur le bord du trait laser. Des nanoparticules sont cependant présentes dans le volume mais en plus faible concentration. En effet, la concentration en nanoparticules d'argent formées diminue dans les régions contenant peu d'ions argent, c'est-à-dire pour des profondeurs de plusieurs micromètres sous la surface du verre. Ceci s'explique par le fait que les distances de diffusion requises pour que les atomes d'argent (formés pendant l'irradiation à 244 nm par réduction des ions Ag^+) précipitent en nanoparticules sont alors plus importantes en profondeur par rapport à celles requises à proximité de la surface du verre, ce qui limite la formation et la croissance des nanoparticules. L'absorption très élevée de la matrice vitreuse à 244 nm réduit considérablement l'intensité du laser dans la profondeur de la zone échangée, ce qui limite très probablement l'augmentation de température photo-induite, et donc la mobilité des atomes d'argent. Cette diminution des effets photoinduits en profondeur peut également expliquer la diminution de la largeur centrale du trait en fonction du temps d'attaque visible sur la figure 69.

Cette étude de la répartition volumique des nanoparticules d'argent par attaque HF permet une première approche des mécanismes mis en jeu dans la formation des nanoparticules, qui seront mis en évidence et discutés dans les paragraphes suivants.

1.2.3 Mécanismes de croissance des nanoparticules d'argent sous insolation

1.2.3.1 Revue bibliographique

Dans les paragraphes 1.1.4 et 1.2.2.1, nous avons précisé les conditions expérimentales optimales permettant d'obtenir la croissance de nanoparticules d'argent concentrées à la surface du verre échangé, dans le but de préparer des substrats actifs pour la détection par effet SERS. Nous avons ensuite caractérisé les nanoparticules en termes de taille, concentration et localisation spatiale dans l'échantillon. En s'appuyant sur ces caractérisations, nous présentons, dans le paragraphe qui suit, un mécanisme original pour décrire la croissance des nanoparticules d'argent dans le verre sous insolation continue à 244 nm. En particulier, nous montrerons le rôle prépondérant joué par l'augmentation photo-induite de température dans le verre. Une approche semi-empirique permettant de calculer la température confortera notre modèle. Les résultats expérimentaux décrits précédemment sont en bon accord avec ceux de la littérature relative à l'insolation laser continue de verres soda-lime échangés à l'argent ou au cuivre, en particulier en ce qui concerne la répartition spatiale des nanoparticules et le profil AFM [79, 84]. Il nous est donc apparu légitime de nous appuyer sur ces analyses pour décrire correctement nos observations expérimentales.

Nous rappelons dans les lignes qui suivent les principales caractéristiques des résultats de Kaganovskii *et al.* [84] et Niry *et al.* [79].

Kaganovskii et ses collaborateurs [84] ont étudié l'influence d'une irradiation laser continue à 514 nm sur des verres soda-lime nanocomposites, c'est-à-dire contenant des nanoparticules de cuivre formées thermiquement avant l'irradiation laser. Les principales hypothèses et étapes de Kaganovskii *et al.* sont les suivantes :

- Le verre nanocomposite contient des nanoparticules sphériques de diamètre moyen 50 nm, formées par traitement thermique dans l'hydrogène d'un verre préalablement dopé aux ions Cu^{2+} par échange ionique avec le potassium et le sodium du verre utilisé. Ces nanoparticules sont réparties dans une fine couche au voisinage de la surface du verre.
- La longueur d'onde laser (514 nm) est absorbée par les nanoparticules de Cu^{2+} , via leur résonance plasmon de surface située à 560 nm, mais également par le verre. Cette absorption provoque un échauffement local du verre, de sorte que la température du verre devient très supérieure à la température de transition vitreuse T_g . Un petit volume de verre irradié devient « liquide », ce qui provoque la formation de gouttelettes de verre à la surface du verre.

- Dans la zone de formation de la gouttelette, les nanoparticules de cuivre sont partiellement dissoutes par le faisceau laser et diffusent sur les bords du spot laser, dans un gradient de température présent à l'intérieur des gouttelettes. Leur diffusion s'arrête là où la viscosité du verre devient suffisamment élevée.
- Des nanoparticules de cuivre plus grosses, voire des microparticules se forment par coalescence dans cette région.

Niry *et al.* [79] ont proposé plus récemment un mécanisme permettant d'expliquer la croissance de nanoparticules d'argent induite par insolation laser continue intense à 514 nm dans un verre soda-lime échangé à l'argent. L'expérience qu'ils ont faite est quasi-identique à celle de Kaganovskii *et al.* mais nécessite une étape préalable de croissance des nanoparticules d'argent pendant l'insolation laser continue.

La croissance des nanoparticules d'argent provient de la réduction des ions Ag^+ en atome d'argent par capture d'un électron disponible dans le verre, selon la réaction (36) :



La précipitation en nanoparticules peut alors intervenir selon la réaction (37) :



L'efficacité de la réaction (37) est d'autant plus importante que la mobilité des atomes d'argent est élevée et que la concentration initiale en ions Ag^+ est importante. Une fois la croissance des nanoparticules d'argent initiée, le faisceau laser est de plus en plus absorbé par la résonance plasmon de surface de ces nanoparticules, ce qui induit une augmentation locale de température, qui provoque une efficacité renforcée de la précipitation des atomes d'argent en nanoparticules. Les différentes étapes du modèle de Kaganovskii peuvent alors avoir lieu, ce qui explique que la répartition spatiale des nanoparticules est identique dans les deux cas (Niry et Kaganovskii), de même que le profil de surface de la zone insolée qui présente une « bosse » caractéristique de la formation de gouttelettes de verre. Nous apportons dans les lignes qui suivent quelques précisions importantes sur le mécanisme proposé par Niry, sur lequel nous nous appuyerons pour décrire nos propres résultats expérimentaux.

Les électrons libres disponibles dans la matrice vitreuse pour réduire les ions Ag^+ (réaction (36)) proviennent préférentiellement de la rupture de liaisons oxygène non pontantes présentes dans le verre (cf. paragraphe 2.5 du chapitre 1). La première phase du processus, dite de nucléation, peut alors avoir lieu. L'augmentation de température, due à l'absorption du laser à 514 nm essentiellement par les nanoparticules (l'absorption résiduelle de la matrice vitreuse est très faible à cette longueur d'onde), se fait graduellement, après plusieurs secondes d'irradiation. Le régime stationnaire est alors atteint en terme de température, caractérisé par un rayon constant des gouttelettes de verre.

- Niry *et al.* [79] n'ont observé la formation de gouttelettes à la surface du verre que dans le cas d'une insolation laser « intense », c'est-à-dire une densité de puissance « élevée » à la surface du verre (180 kW/cm^2).

La température maximale atteinte est estimée autour de 700°C (après 60 s d'insolation) au centre du spot. La distribution de température est telle que la température de surface est supérieure à la température de transition vitreuse T_g jusqu'à une distance de $15\text{ }\mu\text{m}$ depuis le centre du spot.

1.2.3.2 Mécanisme de croissance des nanoparticules d'argent sous insolation à 244 nm

Dans ce paragraphe, nous allons mettre en évidence les différentes étapes du processus global expliquant la répartition spatiale et les tailles des nanoparticules observées après l'insolation laser. Ce processus global est très proche de celui de Nirry *et al.* présenté ci-dessus mais nous nous attacherons à pointer les différences. En particulier, la longueur d'onde d'insolation laser est complètement en dehors de la bande d'absorption due aux nanoparticules d'argent dans notre cas, si bien que l'augmentation de température photo-induite est nécessairement différente de celles rapportées par Kaganovskii *et al.* [84] et Nirry *et al.* [79]. De nombreux paramètres expérimentaux (puissance laser, durée d'insolation, focalisation du spot plus ou moins proche de la surface du verre, concentration en ions Ag^+ à l'issue de l'échange ionique principalement) influent fortement sur les résultats obtenus. Nous ne détaillerons pas ici leur influence respective mais seulement les résultats les plus pertinents permettant de valider notre modèle. Les résultats expérimentaux ont tous été obtenus dans des conditions expérimentales identiques en termes de durée d'insolation (500 ms), de concentration en ions Ag^+ , et de focalisation du faisceau à la surface du verre et sont donc en tous points comparables entre eux.

Nous commencerons par mettre en évidence la formation des nanoparticules de grande taille sur les bords de la zone insolée, et notamment la coalescence entre ces particules. Nous montrerons ensuite la formation de petites nanoparticules durant les tous premiers instants de l'insolation sous le faisceau laser. Le rôle joué par la température du verre dans l'ensemble du processus est fondamental mais cette température ne peut être mesurée directement pendant l'insolation. L'apparition de hautes températures restant de ce fait hypothétique, une approche semi-empirique de calcul de la température a été entreprise et nous permettra de valider cette hypothèse.

1.2.3.2.1 Mécanismes responsables de la formation des nanoparticules sur les bords de la zone insolée

Du fait des nombreuses similitudes entre nos résultats et ceux reportés par Nirry *et al.*, nous avons décidé d'adapter le modèle de Nirry à notre cas pour expliquer et comprendre la croissance des nanoparticules. La principale différence réside dans l'utilisation d'un laser continu à 244 nm dans notre cas plutôt qu'un laser argon à 514 nm, située dans la bande d'absorption des nanoparticules d'argent. Les profils AFM de la figure 76 sont caractéristiques de la formation d'une gouttelette dans la zone insolée.

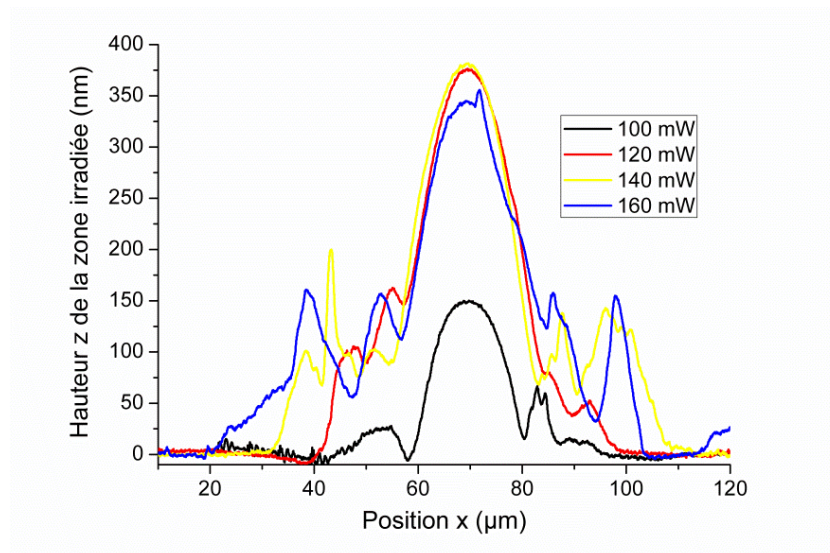


Figure 76 : évolution du profil AFM de la surface du verre avec la puissance laser.

Plus précisément, la gouttelette de verre « liquide » commence à se former pour une puissance laser de 100 mW. Lorsque cette puissance augmente, la hauteur des gouttelettes augmente jusqu'à une puissance limite (ici environ 120 mW) et reste ensuite constante, mais la zone contenant des nanoparticules autour des gouttelettes devient de plus en plus large. La figure 77 montre un profil AFM mesuré après une insolation effectuée avec une puissance laser de 180 mW. Un creux qui reste pour l'instant inexplicable apparaît cette fois à la surface du verre. Ce résultat atteste donc de la haute température distribuée tout autour de la zone insolée, sur une largeur de plusieurs dizaines de μm .

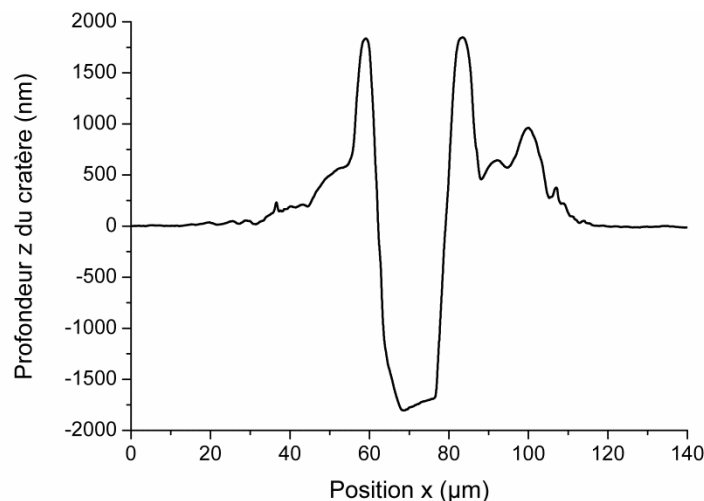


Figure 77 : profil AFM de la surface du verre, mesuré par AFM après une insolation effectuée avec la puissance maximale disponible soit $P = 180$ mW.

La figure 78 montre l'évolution d'un « trait photo-inscrit », observé par microscopie optique en réflexion, avec la puissance d'insolation : la largeur de la zone modifiée par l'insolation augmente manifestement avec la puissance laser d'insolation.

Simultanément, la couleur de la zone insolée change, allant du bleu pour une puissance de 80 mW jusqu'au jaune pour les plus fortes puissances. Il faut noter que les traits n'apparaissent qu'à peine pour des puissances d'insolation inférieures à 80 mW, ce qui indique un seuil minimum de densité de puissance laser pour que des modifications substantielles, c'est-à-dire des concentrations et des

tailles de nanoparticules d'argent élevées, apparaissent à la surface du verre. Il faut noter ici que c'est bien la densité de puissance qui est le paramètre critique et non pas la densité d'énergie déposée : schématiquement, une puissance d'insolation de 80 mW appliquée pendant 500 ms ne crée pas les « mêmes nanoparticules » qu'une puissance de 60 mW appliquée pendant 660 ms, alors que l'énergie déposée (puissance*durée) est identique dans les deux cas.

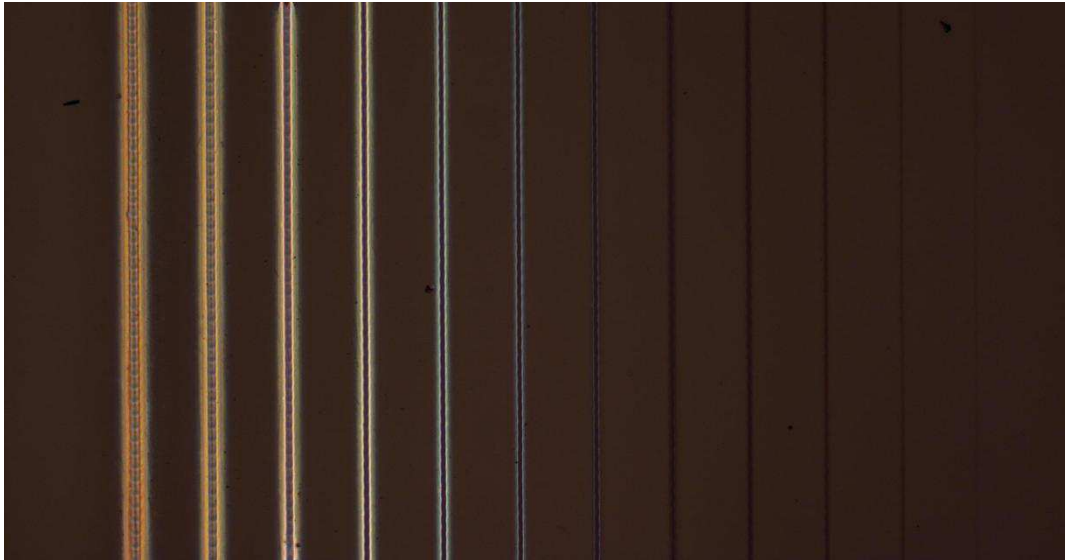


Figure 78 : image optique en réflexion d'une lame sur laquelle ont été insolés des traits à différentes puissances : de 20 à 130 mW (de droite à gauche).

La figure 79 montre l'évolution de la largeur de la zone contenant des nanoparticules d'argent avec la puissance laser : un changement de pente, caractéristique du seuil minimum de densité de puissance laser, peut y être distingué autour de 80 mW.

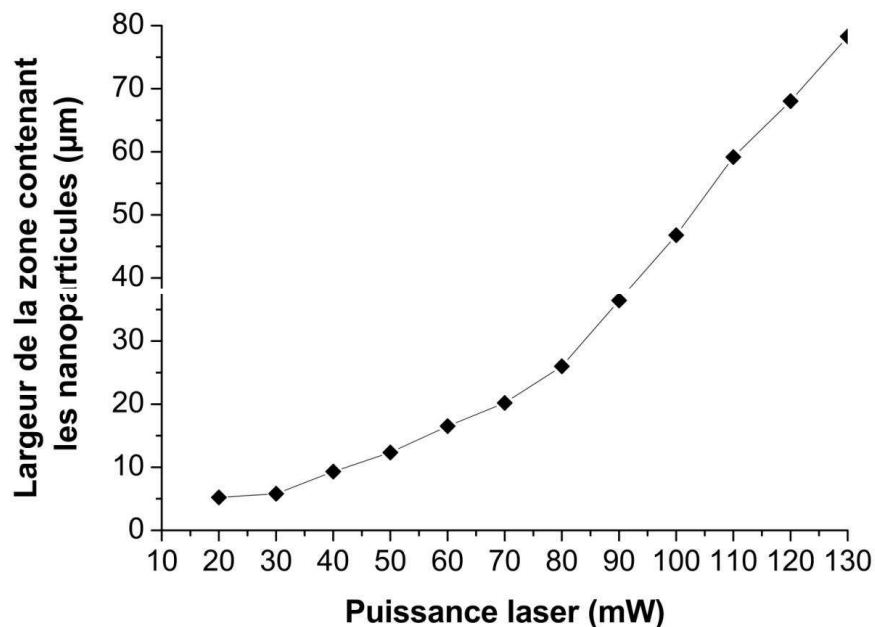


Figure 79 : évolution de la largeur de la zone contenant des nanoparticules d'argent avec la puissance laser.

L'évolution de la couleur de la zone modifiée par l'insolation (figure 78) est probablement due à une augmentation de la concentration et de la distribution de taille des nanoparticules d'argent sur les bords de la zone insolée. Il faut noter que Abdolvand *et al.* [113] ont montré qu'une modification

substantielle du coefficient de réflexion du verre insolé n'intervient que pour des facteurs de remplissage des nanoparticules d'argent « élevés ». Nous avons mesuré « localement » le coefficient de la zone riche en nanoparticules, située en bordure du trait insolé. La figure 80 montre le spectre de réflexion de cette zone pour deux puissances d'insolation différentes.

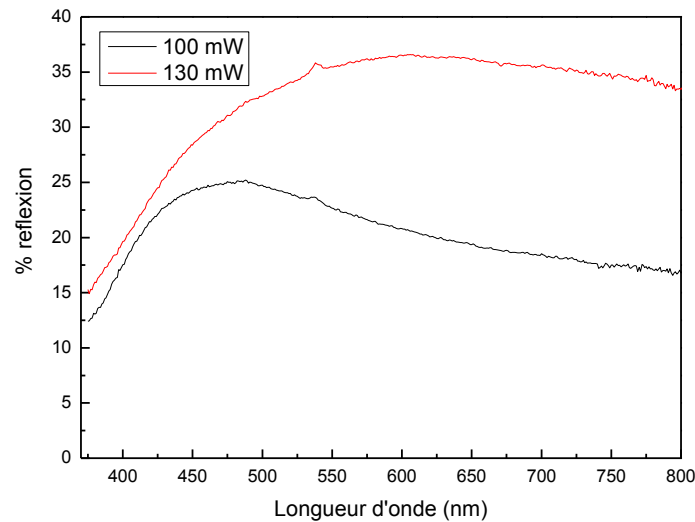


Figure 80 : spectre de réflexion de la zone située sur les bords du trait insolé, pour deux puissances d'insolation différentes.

Lorsqu'on augmente la puissance, le spectre devient quasiment plat entre 500 et 800 nm, ce qui indique une très grande distribution de taille des nanoparticules responsables de la réflexion élevée. Pour une puissance moins élevée, le spectre de réflexion présente un maximum autour de 475 nm, caractéristique d'une distribution de taille des nanoparticules d'argent beaucoup plus resserrée. Il est important de noter que le coefficient de réflexion maximum que nous avons mesuré est bien supérieur aux valeurs reportées jusque-là dans la littérature et atteste de la très forte concentration des nanoparticules sur les bords de la zone insolée. Le cliché MEB de la figure 81a confirme la très large distribution de taille des nanoparticules formées dans cette région, dans le cas d'une insolation effectuée avec une forte puissance de 130 mW. Les nanoparticules montrées dans la figure 81b pour une puissance relativement faible (100 mW), ont une distribution en taille bien plus étroite.

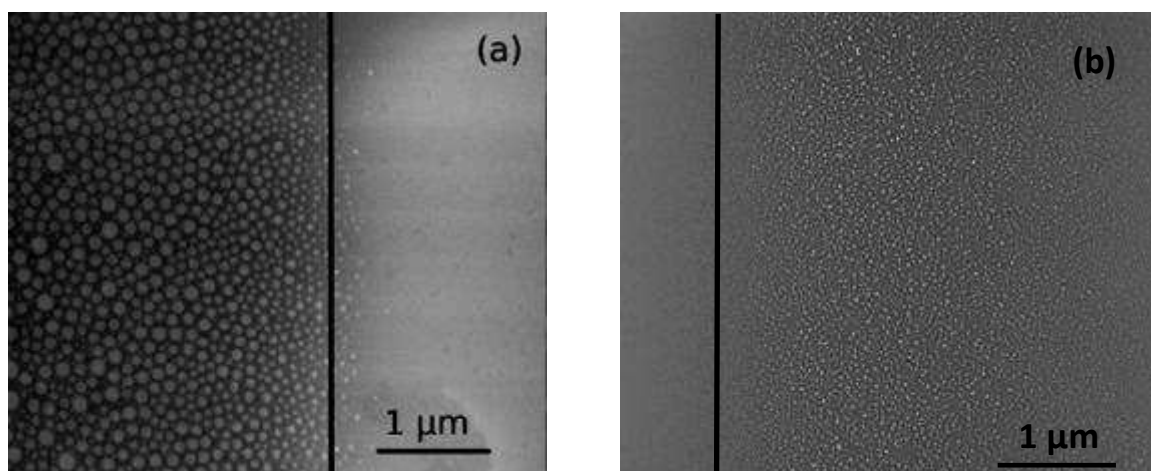


Figure 81 : (a) : cliché MEB montrant la très large distribution de taille des nanoparticules ($P = 130$ mW) ; (b) distribution moins large quand la puissance d'insolation est plus faible ($P = 100$ mW).

Il faut noter que ces nanoparticules très concentrées sont responsables des oscillations des profils AFM sur les bords de la zone insolée (zones cerclées de la figure 82).

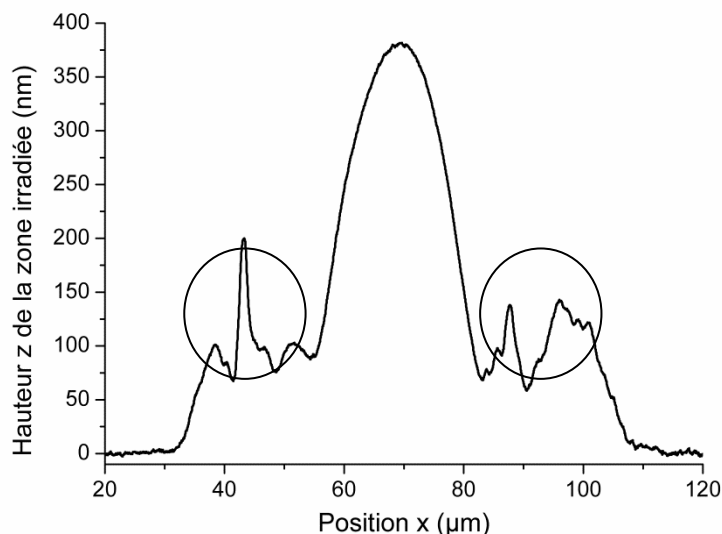


Figure 82 : profil AFM du bord de la zone insolée ($P = 130$ mW).

La formation de « grosses » nanoparticules, voire microparticules se produit sur les bords de la zone insolée, là où la température devient plus faible que la température de transition vitreuse T_g . Ces agrégats de grande taille résultent de la diffusion puis l'agrégation de nanoparticules d'argent plus petites, initialement formées sous le faisceau laser.

Les nanoparticules initialement formées sous le faisceau laser migrent depuis « le centre » des gouttelettes, région où la viscosité du verre est peu élevée du fait de la haute température y régnant, vers les bords des gouttelettes, zone de viscosité plus grande. En ce sens, le processus que nous proposons est donc identique à celui de Nirj *et al.*, à la seule différence que ces derniers proposent la diffusion des atomes et non des nanoparticules. Après avoir diffusé, les nanoparticules s'agrègent ensemble pour former des nanoparticules plus grosses, voire des microparticules. La figure 83 permet de mettre en évidence que les nanoparticules s'agrègent par coalescence : dans les zones cerclées, on distingue nettement la présence d'une nanoparticule plus grosse que les autres et non symétrique (260 nm dans son « axe » le plus long), qui résulte de la « fusion » ou coalescence de deux nanoparticules sphériques plus petites (150 nm environ). Simultanément, une lacune se crée dans l'arrangement des nanoparticules à proximité immédiate.

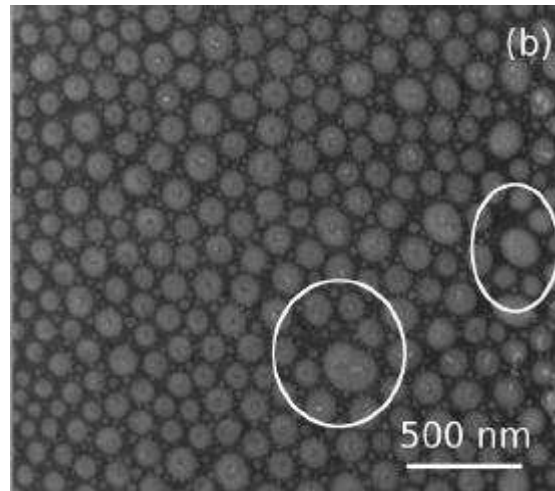


Figure 83 : cliché MEB du bord de la zone insolée. Les zones cerclées mettent en évidence la coalescence entre nanoparticules.

Au fur et à mesure que l'on s'éloigne des bords de la zone insolée, l'arrangement entre nanoparticules devient plus chaotique et les structures formées plus grosses (figure 84). La probabilité de coalescence entre nanoparticules dépend de leur mobilité et donc de la distribution de température, qui décroît rapidement dès que l'on s'éloigne du centre de la zone insolée.

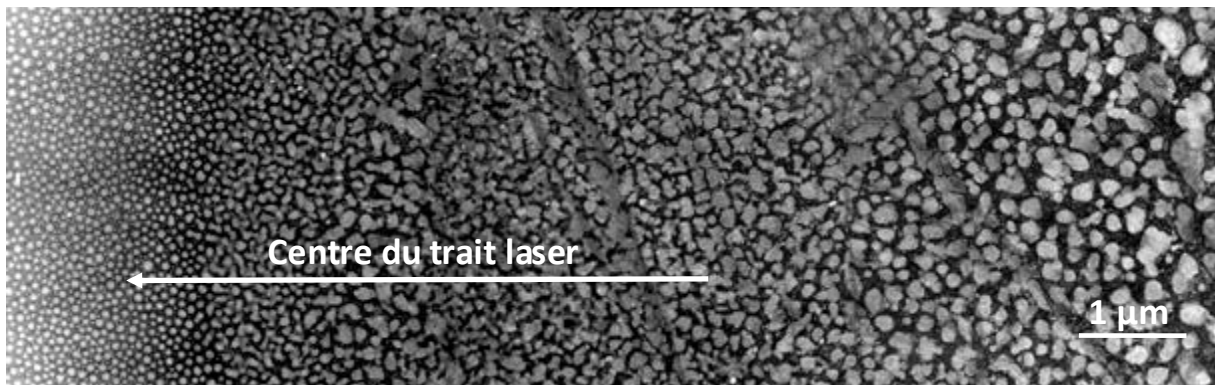


Figure 84 : cliché MEB montrant la distribution de taille des nanoparticules d'argent sur les bords de la zone insolée.

1.2.3.2.2 Formation de nanoparticules sous le faisceau laser pendant les tous premiers instants de l'insolation laser

Une des hypothèses du mécanisme que nous proposons réside dans la formation de nanoparticules d'argent sous le faisceau laser avant leur diffusion sur les bords, expliquée dans le paragraphe précédent. Afin de valider cette hypothèse, nous avons mis en place une manipulation permettant d'irradier le verre pendant des temps « très courts », variant de 250 à 1000 μs environ (cf. paragraphe 1.5 dans le chapitre 3). Rappelons que seuls des spots lasers, et non des traits, peuvent être inscrits avec ce système.

Le cliché inséré dans la figure 85 montre un spot laser inscrit pour une durée d'insolation de 720 μs avec une puissance de 100 mW, observé par microscopie optique en transmission.

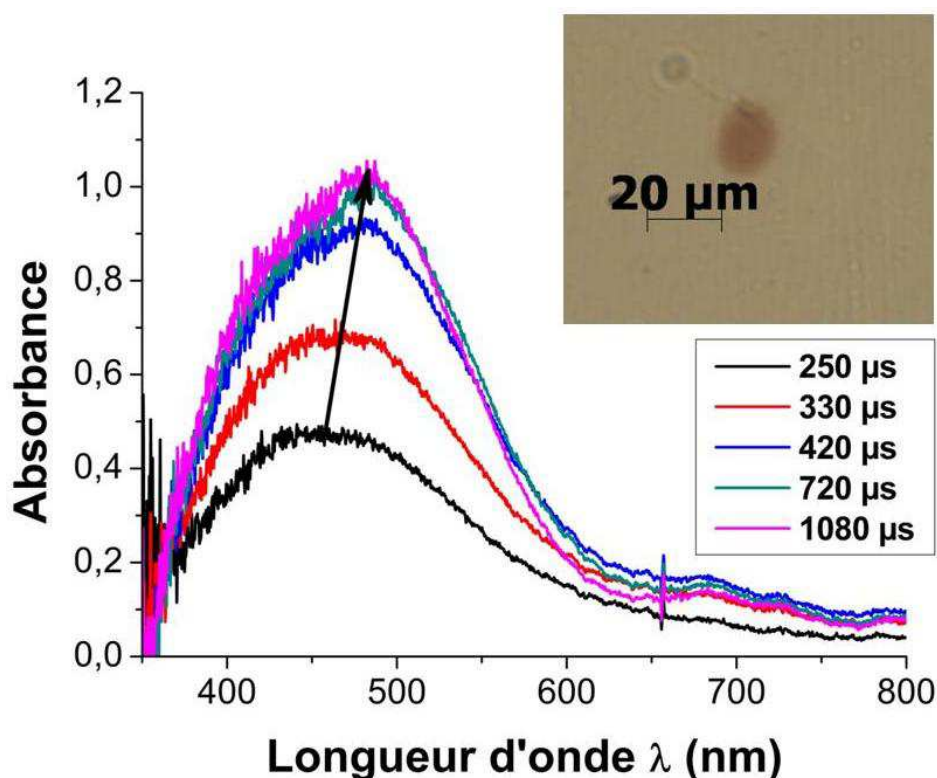


Figure 85 : évolution de l'absorption des nanoparticules d'argent créées dans la zone irradiée avec la durée d'insolation. Le cliché inséré montre un spot inscrit pendant 720 μs avec une puissance de 100 mW, observé en microscopie optique.

La coloration du spot est due à la résonance plasmon de surface des nanoparticules d'argent. La taille du spot photo-inscrit mesurée au MO est quasi-identique à celle du spot laser et sa coloration uniforme au MO indique que les nanoparticules sont probablement formées de façon homogène sous le spot laser, ce qui valide notre hypothèse. Il faut noter que des spots identiques en terme d'homogénéité ont été observés pour des durées d'insolation variant de 250 à 1080 μs . Seule la teinte de la coloration varie, devenant plus foncée quand on augmente la durée d'insolation, ce qui indique une concentration en nanoparticules d'argent plus élevée. L'évolution de l'absorbance due aux nanoparticules d'argent avec la durée d'insolation, présentée sur la figure 85, confirme cette hypothèse : l'intensité de la bande d'absorption augmente avec la durée d'insolation, se décale vers le rouge et semble saturer pour les temps d'insolation les plus longs (720 et 1080 μs). La largeur importante des bandes d'absorption est due au fait les spectres sont mesurés sur des zones contenant une faible proportion en nanoparticules, le reste étant constitué de la matrice vitreuse. L'analyse MEB ici n'a pas été pertinente car les particules sont probablement de très petit diamètre et localisées sous la surface.

Nous avons ensuite analysé l'évolution du profil de surface des spots avec la durée d'insolation par AFM. L'apparition d'une « bosse » dans le profil AFM n'apparaît que pour la durée d'insolation la plus longue (1080 μs), ce qui indique que l'augmentation de température ne se produit qu'après plusieurs centaines de μs . Il nous faut donc bien distinguer une première étape, qui consiste en la formation de nanoparticules sous le faisceau laser durant les premières centaines de μs d'insolation.

La technique expérimentale utilisée ne permet pas d'augmenter la durée d'insolation au-delà de 1080 μs (fixée par la fréquence de rotation minimale de la roue), et l'utilisation d'un shutter optique

ne permet pas des durées d'insolation inférieures à 4 ms, si bien qu'il ne nous a pas été possible d'étudier l'évolution graduelle des spots pour des durées d'insolation comprises entre 1080 μs et 4 ms. Pour contourner cette limitation, nous avons décidé d'effectuer la même série d'expériences que celles décrites précédemment dans ce paragraphe en augmentant la puissance laser de 100 mW à 130 mW. L'idée sous-jacente est d'obtenir une évolution du spot « plus rapide » en disposant d'une densité de puissance plus grande, paramètre-clé comme mis en évidence dans le paragraphe précédent (1.2.3.2.1). La figure 86 montre un spot laser insolé dans ces conditions pendant 300 μs , observé par microscopie optique en réflexion. On constate que la répartition spatiale n'est plus homogène, avec une zone très absorbante qui se forme tout autour du spot. On retrouve par conséquent une distribution de nanoparticules similaire à celle présentée dans le paragraphe 1.2.2.2.

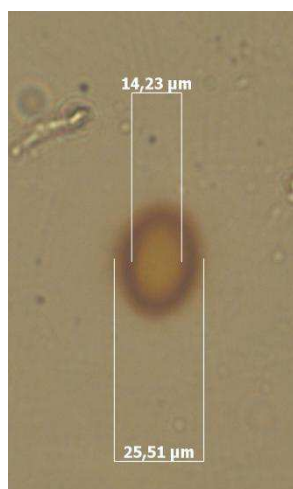


Figure 86: image optique d'un spot insolé pendant 300 μs avec une puissance de 130 mW.

Le cliché MEB de la figure 87 montre cependant que les nanoparticules ont diffusé sur les bords du spot laser mais n'ont pas encore coalescé entre elles. Les structures « filamentaires » observées dans l'image MEB semblent donc être les premiers stades précédant la formation de nanoparticules d'argent plus sphériques. L'ensemble du processus décrit dans le paragraphe 1.2.3.2.1 se produit donc pendant les 300 μs d'insolation.

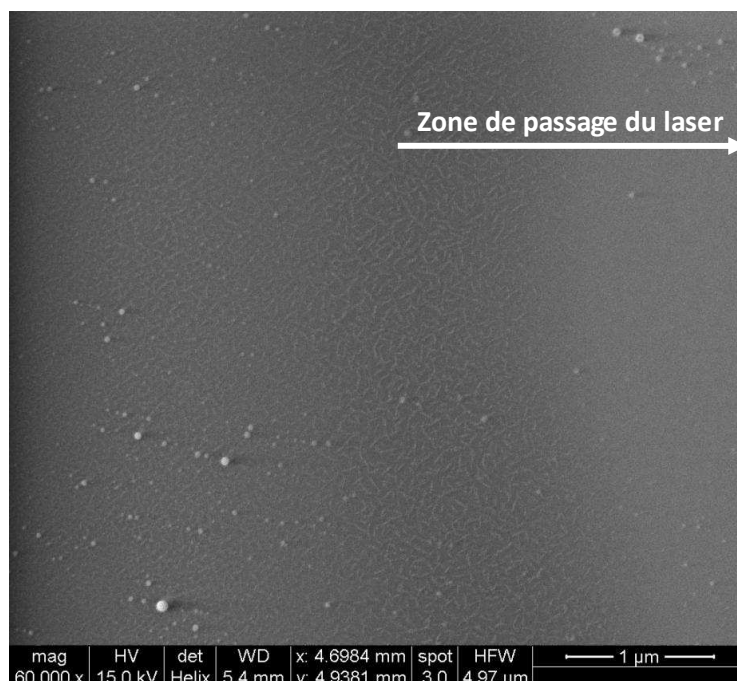


Figure 87 : image du bord de la zone insolée (100 mW, 300 μs)

1.2.3.2.3 Retour sur le modèle de croissance des nanoparticules

Les deux paragraphes précédents ont permis de mettre en évidence expérimentalement les différentes étapes du processus global de croissance des nanoparticules. La seule hypothèse non validée à ce stade est l'augmentation de température photo-induite, même si la formation de gouttelette l'atteste. Nous avons donc entrepris de modéliser cette augmentation de température en nous basant sur les différents modèles d'échauffement par insolation laser continue développés dans la littérature. Les températures maximales calculées, supérieures à 1000°C pour les conditions d'insolation les plus sévères, justifient tout à fait la formation de gouttelettes à la surface du verre.

Les hypothèses et méthodes de calcul utilisées pour notre modélisation semi-empirique de la température sont décrites en détail dans le paragraphe suivant (1.2.4).

1.2.4 Modélisation de la température induite par irradiation laser continue dans les verres échangés

Le mécanisme que nous venons de décrire suppose l'obtention de températures très élevées pour être capable entre autre de faire fondre localement le verre, de dissoudre les nanoparticules d'argent mais aussi de former les nanoparticules de « très grands » diamètres que nous avons obtenues. Pour valider le mécanisme proposé, il fallait donc démontrer l'obtention de températures suffisamment élevées.

Les températures induites par les irradiations ne sont pas mesurables faute de capteurs adéquats : dans le cas de thermocouples ou de sondes de platine, il faudrait coller le capteur sur le verre dans le spot laser, ce qui provoquerait son échauffement ; dans le cas de pyromètres optiques, la luminescence visible photo-induite aveuglerait le pyromètre. C'est pourquoi, nous nous sommes

penchés sur la modélisation théorique en nous basant sur des modèles existants déjà dans la littérature [82, 83, 84, 119]. Cette modélisation nous a fourni des résultats très intéressants qui ont permis de valider le mécanisme que nous avons proposé dans le paragraphe 1.2.3. En effet, par le calcul mené, nous avons démontré que les irradiations effectuées permettent l'obtention de températures supérieures à la température de transition vitreuse du verre qui est d'environ 600°C, ce qui favorise notamment la formation de la « gouttelette » de liquide au niveau de la zone irradiée. Le verre localement liquide, en refroidissant rapidement, prend la forme d'une « micro-goutte » appelée microlentille dans la littérature.

M. Lax a résolu en 1977 l'équation de la chaleur appliquée à l'interaction d'un faisceau laser avec un solide. Il a, en particulier, étudié l'accroissement de température d'un solide ainsi que sa distribution spatiale lors de l'absorption d'un faisceau laser continu de profil gaussien [82]. En 1978, il a poursuivi son étude en prenant en compte dans son calcul la dépendance en température de la conductivité thermique [119]. Plus récemment, une équipe de chercheurs israéliens (I. Antonov, Y. Kaganovskii et leurs collaborateurs) s'est penchée sur le sujet et a produit des résultats spécifiques à l'irradiation laser visible continue de verres contenant des nanoparticules métalliques [83, 84].

Afin de bien comprendre le choix que nous avons effectué dans cette thèse, nous allons tout d'abord présenter et discuter les différents travaux dont nous nous sommes inspirés pour faire notre calcul. Nous décrirons ensuite le modèle choisi avant de donner les résultats obtenus.

1.2.4.1 Généralités sur la modélisation de température

Dans tous les modèles de distribution de température, on part de l'équation conventionnelle de diffusion de la chaleur [82]:

$$C \cdot \frac{\partial T}{\partial t} + \text{div}[-K(T) \cdot \nabla T] = G(r, z) \quad (38)$$

où C est la capacité calorifique volumique, K la conductivité thermique et $G(r, z)$ représente l'énergie absorbée par unité de volume et par seconde.

Dans le cas d'un faisceau de type gaussien, $G(r, z)$ prend la forme suivante :

$$G(r, z) = \alpha \cdot \exp(-\alpha z) \cdot I(r) = \alpha \cdot \exp(-\alpha z) \cdot I_0 \cdot \exp(-r^2/w^2) \quad (39)$$

où α est le coefficient d'absorption du matériau et $I(r)$ la distribution radiale de l'intensité du faisceau laser.

On peut remarquer que l'équation (38) est une équation non linéaire en T car K dépend de la température.

Dans le cas de températures induites par irradiation laser, on peut se placer en régime stationnaire dès lors que le temps d'irradiation t est supérieur au temps τ , pour lequel le rayon de la gouttelette de « liquide » formée n'évolue plus en fonction de la durée d'exposition ($\tau \approx 100-500$ ms) [83].

L'équation (38) devient alors :

$$\text{div}[K(T) \cdot \nabla T] = -G(r, z) \quad (40)$$

Tout le problème consiste alors à résoudre cette équation et à optimiser les paramètres relatifs aux conditions expérimentales (puissance et taille de spot laser) et aux échantillons étudiés (coefficient d'absorption du matériau). Sans rentrer dans les détails, nous allons présenter les deux solutions proposées par Lax (régime linéaire et non-linéaire) ainsi que la méthode adoptée par l'équipe de Kaganovskii et d'Antonov qui leur a permis de confronter les calculs aux expérimentations.

1.2.4.1.1 Solutions proposées par Lax

- **Régime linéaire**

Comme évoqué plus haut, les premiers résultats concernant la modélisation de la distribution spatiale de température induite par l'absorption d'un faisceau laser par un solide furent publiés par Lax [82]. Il a entrepris cette étude dans le but d'étudier les effets d'une irradiation laser sur des matériaux d'bles. Pour cela, il est en effet nécessaire de connaître la température maximale atteinte ainsi que la distribution spatiale de la température autour de la zone irradiée. Dans son étude, Lax a en particulier considéré le cas d'un faisceau de type gaussien et a supposé que la conductivité thermique K était constante avec la température T (régime linéaire).

L'équation (40) devient alors :

$$K \cdot \text{div}[\nabla T] = -G(r, z) \quad (41)$$

$$\text{ou encore : } K \cdot \Delta T = -G(r, z) \quad (42)$$

Ainsi, le problème est ramené à la résolution de l'équation de Poisson :

$$\Delta T = -\frac{G(r, z)}{K} \quad (43)$$

Pour résoudre cette dernière équation, il a émis un certain nombre d'hypothèses et a établi des conditions aux limites :

Hypothèses émises :

- Taille de spot constant : $w = w_0$;
- coefficient d'absorption constant : $\alpha = \alpha_0$.

Conditions aux limites :

- milieu semi-infini (la profondeur de pénétration $1/\alpha$ est très petite comparée à l'épaisseur de l'échantillon) ;
- transfert de chaleur à travers la surface négligeable (la conductivité thermique de l'air est beaucoup plus faible que celle du verre).

En prenant en compte ces hypothèses et les conditions aux limites choisies, l'accroissement de température engendré par le faisceau laser T^* prend la forme suivante :

$$T^*(R, Z, W) = \frac{\alpha P}{\pi K} \int_0^{+\infty} J_0(\lambda R) \cdot F(\lambda) \cdot \frac{W \exp(-\lambda Z) - \lambda \exp(-WZ)}{W^2 - \lambda^2} \cdot d\lambda \quad (44)$$

avec :

$F(\lambda) = \frac{1}{2} \exp\left(\frac{-\lambda^2}{4}\right)$: dans le cas d'un faisceau gaussien,

J_0 : fonction de Bessel de première espèce à l'ordre 0,

$R = \frac{r}{w}$, $Z = \frac{z}{w}$, et $W = \alpha w$: variables normalisées (sans dimension).

Le détail du calcul est disponible dans la référence [82].

Finalement, la température s'obtient en ajoutant à cet accroissement engendré par le faisceau laser, la température initiale (avant interaction avec le faisceau laser), c'est-à-dire la température ambiante :

$$T(R, Z, W) = T_0 + \frac{\alpha P}{\pi K} \int_0^{+\infty} J_0(\lambda R) \cdot F(\lambda) \cdot \frac{W \exp(-\lambda Z) - \lambda \exp(-WZ)}{W^2 - \lambda^2} \cdot d\lambda \quad (45)$$

Pour connaître la température maximale atteinte au niveau du centre du spot, il faut calculer $T(0, 0, W)$.

- **Régime non linéaire**

Si la température locale évolue rapidement, l'équation (43) n'est plus valable et il est nécessaire de prendre en compte la dépendance en T de la conductivité thermique K afin de rendre mieux compte de la réalité. L'équation à résoudre demeure donc non linéaire en T (équation (40)). Pour contourner ce problème de non-linéarité, Lax a introduit une nouvelle échelle de température θ [119] de manière à relier la solution non-linéaire à la solution linéaire correspondante :

$$\theta = \frac{1}{K_0} \int_{T_0}^T K(T) dT \quad (46)$$

où : T_0 est la température ambiante et $K_0 = K(T_0)$ est la conductivité thermique correspondante.

$$\text{On peut montrer que : } \nabla \theta = \frac{K(T)}{K_0} \nabla T \Rightarrow K(T) \cdot \nabla T = \nabla \theta \cdot K_0 \quad (47)$$

Ainsi, le premier membre de l'équation (40) devient :

$$\text{div}[K(T) \cdot \nabla T] = \text{div}[K_0 \cdot \nabla \theta] = K_0 \text{div}[\nabla \theta] = K_0 \Delta \theta \quad (48)$$

Finalement, l'équation générale à résoudre dans le cas non linéaire est à nouveau une équation de Poisson :

$$\Delta \theta = - \frac{G(r, z)}{K_0} \quad (49)$$

Si nous substituons θ par T dans l'équation (49), on peut constater que cette équation est la même que l'équation (43) correspondant au régime linéaire. La solution générale reste donc la même et on peut écrire que l'accroissement de température engendré par le faisceau laser est :

$$\theta(R, Z, W) = \frac{\alpha P}{\pi K} \int_0^{+\infty} J_0(\lambda R) \cdot F(\lambda) \cdot \frac{W \exp(-\lambda Z) - \lambda \exp(-WZ)}{W^2 - \lambda^2} \cdot d\lambda \quad (50)$$

Pour en déduire la température T , il faut inverser l'équation (46).

1.2.4.1.2 Méthode adoptée par Antonov et Kaganovskii

Antonov *et al.* [83] et Kaganovskii *et al.* [84] se sont basés sur les travaux de Lax qu'ils ont adapté aux conditions expérimentales employées dans leurs travaux de recherche. Avant de présenter succinctement les éléments importants de leurs travaux, rappelons tout d'abord le contexte dans lequel ils ont employé le calcul de la distribution de température.

Ces auteurs ont montré et développé une technique de fabrication de microlentilles par irradiation laser de verre contenant des nanoparticules métalliques. Les inclusions sont des nanoparticules d'argent ou de cuivre. Ces nanoparticules sont formées dans le verre par recuit thermique dans une atmosphère réductrice sur des verres initialement dopés Ag^+ ou Cu^{2+} par échange ionique. Le principe essentiel de la fabrication des microlentilles consiste en l'irradiation laser continue des verres contenant les nanoparticules métalliques, avec une longueur d'onde fortement absorbée par la résonance plasmon des nanoparticules. Grâce à cette forte absorption de la lumière, le verre chauffe localement jusqu'à des températures supérieures à la température de transition vitreuse. Un petit volume de verre devient liquide. Après refroidissement, cette goutte de liquide, grâce à sa très faible densité, se solidifie sous forme d'une portion de sphère ayant les propriétés d'une microlentille.

Kaganovskii a montré expérimentalement que, en régime stationnaire, les microlentilles obtenues ont leurs rayons R qui augmentent avec la puissance du laser et restent quasiment constants en fonction de la durée d'irradiation (voir figure 88).

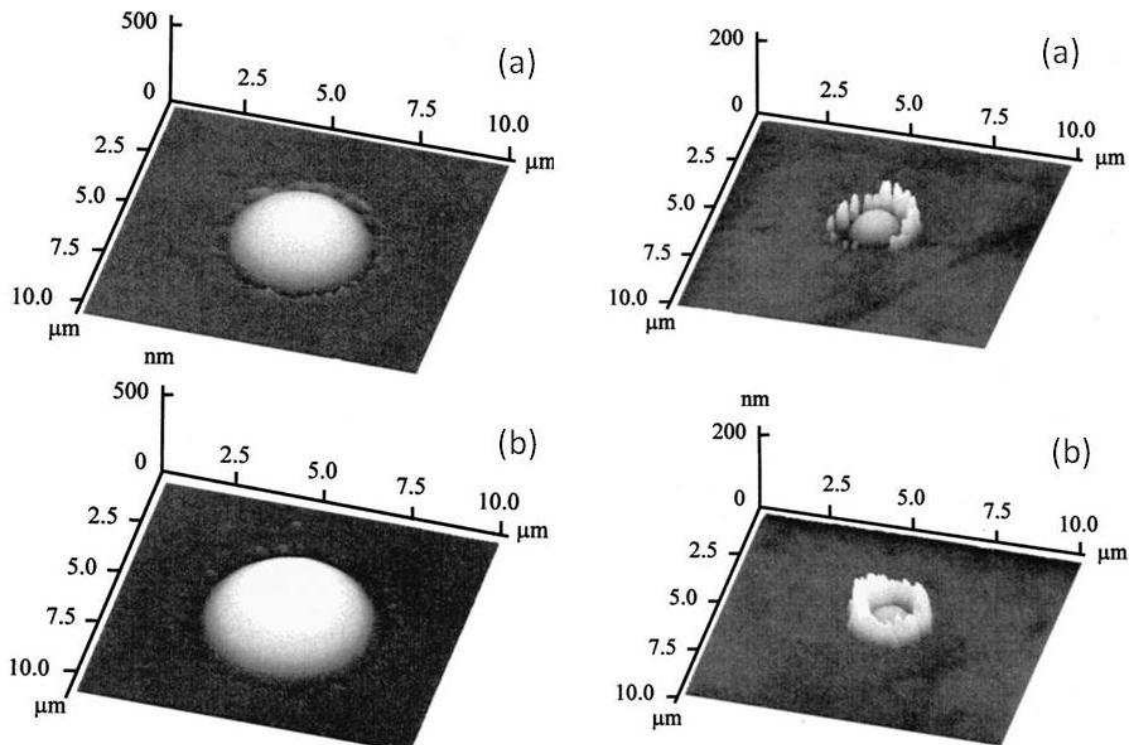


Figure 88 : à gauche, images AFM de microlentilles obtenues pour $t = 5$ s et pour différentes puissances : (a) 50 mW ; (b) 100 mW. A droite, images AFM de microlentilles obtenues pour $P = 35$ mW et pour différents temps d'exposition : (a) 40 s ; (b) 100 s. Les nanoparticules sont formées autour des lentilles. D'après [84].

Pour prédire les valeurs des rayons des microlentilles et par conséquent valider l'interprétation du mécanisme de formation des microlentilles, il fallait connaître la distribution de température dans la zone irradiée. Antonov et ses collaborateurs ont supposé que leur verre devenait liquide à partir de 900 K et ont donc défini un isotherme T_R ($T_R = 900$ K) délimitant le volume de liquide. A la surface, cet isotherme est un cercle de rayon R qui définit le rayon de la microlentille. Ainsi calculer la distribution locale de température permet de remonter à la valeur du rayon de la microlentille formée.

C'est donc ce qui a amené les auteurs à employer la modélisation de la distribution de température.

Dans leurs travaux, Antonov *et al.* et Kaganovskii *et al.* ont donc calculé la distribution en température autour du point focal de manière à prédire les valeurs des rayons des microlentilles obtenues. Ils ont pris en compte dans leurs calculs la dépendance en z du rayon du faisceau $w(z)$ ainsi qu'une dépendance en z du coefficient d'absorption du matériau. En effet, dans le cas de leurs travaux, le coefficient d'absorption α diminue avec la coordonnée z selon le profil de concentration de nanoparticules d'argent dans le verre (l'absorption étant liée aux nanoparticules dans leur cas).

Le coefficient d'absorption a pour expression :

$$\alpha(z) = \alpha_0 \cdot \exp(-z^2/l^2) \quad (51)$$

Où l est la profondeur effective de diffusion.

Nous n'avons pas utilisé les calculs de température proposés par Antonov *et al.* car ils ne correspondent pas à nos paramètres expérimentaux. En effet, l'absorption de nos échantillons à la longueur d'onde d'insolation (244 nm) est essentiellement due au verre et non à une absorption spécifique aux nanoparticules présentes dans le verre, le coefficient d'absorption peut donc être considéré comme constant dans notre cas et les solutions proposées par Lax peuvent donc tout à fait être utilisées.

Dans leurs travaux, outre le calcul du profil de température, Antonov et son équipe ont utilisé une méthode semi-empirique permettant de prédire les rayons des microlentilles à partir du calcul de la distribution en température sur la surface de l'échantillon. C'est cette méthode qui nous intéresse particulièrement ici.

En effet, si l'on repart de l'équation de base à résoudre :

$$\text{div}[K(T) \cdot \nabla T] = -G(r, z) \quad (52)$$

$$\text{avec : } G(r, z) = \alpha \cdot \exp(-\alpha z) \cdot I(r) = \alpha \cdot \exp(-\alpha z) \cdot I_0 \cdot \exp(-r^2/w^2)$$

On voit que les paramètres expérimentaux à connaître sont l'intensité du laser I_0 (ou la puissance P avec : $P = \pi w^2 I_0$), le rayon w du faisceau, la conductivité thermique $K(T)$ et le coefficient d'absorption α du matériau étudié. Etant donné que dans leur cas, l'absorption provient essentiellement des nanoparticules métalliques, il ne leur a pas été possible de déterminer expérimentalement le coefficient d'absorption. En effet, à partir des mesures en transmission sur l'échantillon, ils ont obtenu la densité optique $\alpha_0 l$ mais ils n'ont pas pu déterminer séparément α_0 et l puisqu'ils ne connaissent pas la profondeur effective de diffusion l .

Ils ont donc suivi la méthode décrite ci-après afin de déterminer une valeur approximative de la profondeur de diffusion de leur échantillon :

- détermination des rayons des microlentilles formées pour différentes puissances à partir des images AFM : r_{exp} ;
- tracé des courbes présentant l'évolution des rayons théoriques en fonction de la profondeur effective de diffusion l pour les mêmes puissances que celles utilisées expérimentalement ; les valeurs des rayons théoriques, pour une puissance P donnée, s'obtenant en calculant le profil de température à la surface $T(r)$ pour différentes valeurs de l et en recherchant la valeur de r correspondant à $T = 900K$ (isotherme définissant le rayon de la microlentille).
- positionnement des valeurs des rayons expérimentaux r_{exp} sur la courbe théorique $r_{calc} = f(l, P) \Rightarrow$ détermination de la valeur de la profondeur effective de diffusion l optimisée pour toutes les puissances.

1.2.4.2 Commentaires et solution choisie

A la lumière des résultats donnés ci-avant, nous avons choisi la solution proposée par Lax dans le cas d'un régime non-linéaire (K dépendant de la température). En effet, dans le cas de notre étude, nous nous attendons à des changements importants de température (passage de 300 K à 1000 K et voir plus). Or, la conductivité thermique du verre s'écrit [83] :

$$K(T) = K_0 \cdot \exp(\gamma(T - T_0)) \quad (53)$$

Avec : $K_0 = K(T = 300K) = 1,25 \frac{W}{m.K}$ dans le cas de verres soda – lime [79]

et : $\gamma = 6,7 \cdot 10^{-4} K^{-1}$ [83].

Ainsi, on obtient : $K(1000K) = 2,00 \frac{W}{m.K}$: la conductivité thermique augmente de plus de 60 %. Si l'on souhaite reproduire au mieux le profil de température obtenu dans nos échantillons, il est donc important de tenir compte de cette dépendance en température de la conductivité thermique.

Avant de présenter nos résultats, rappelons tout d'abord l'expression de l'accroissement de température engendré par le faisceau laser obtenue par Lax en mode non linéaire (50) :

$$\theta(R, Z, W) = \frac{\alpha P}{\pi K} \int_0^{+\infty} J_0(\lambda R) \cdot F(\lambda) \cdot \frac{W \exp(-\lambda Z) - \lambda \exp(-WZ)}{W^2 - \lambda^2} \cdot d\lambda \quad (54)$$

avec :

$F(\lambda) = \frac{1}{2} \exp\left(\frac{-\lambda^2}{4}\right)$: dans le cas d'un faisceau gaussien,

J_0 : fonction de Bessel de première espèce à l'ordre 0,

$R = \frac{r}{w}$, $Z = \frac{z}{w}$, et $W = \alpha w$: variables normalisées (sans dimension).

Pour trouver la température locale T , il faut reprendre l'équation (46) et remplacer la conductivité thermique par son expression en fonction de la température (équation (53)) :

$$\theta = \frac{1}{K_0} \int_{T_0}^T K_0 \cdot \exp(\gamma(T - T_0)) dT = \left[\frac{\exp(\gamma(T - T_0))}{\gamma} \right]_{T_0}^T$$

On obtient :

$$\theta = \frac{1}{\gamma} [\exp[\gamma(T - T_0)] - 1] \quad (55)$$

Finalement, on inverse l'équation et on obtient la température locale T :

$$T = T_0 + \frac{\ln(1 + \gamma\theta)}{\gamma} \quad (56)$$

Avec $\gamma = 6,7 \cdot 10^{-4} K^{-1}$

1.2.4.3 Présentation et discussion de nos résultats

En utilisant la solution donnée par Lax dans le cas non linéaire (équations (54) et (56)) et en s'inspirant de la méthode utilisée par Antonov, nous avons pu modéliser la température induite par nos irradiations.

1.2.4.3.1 Paramètres mis en jeu

Mais au préalable, il a fallu déterminer les paramètres expérimentaux nécessaires au calcul : le diamètre du faisceau, la conductivité thermique et le coefficient d'absorption α du matériau étudié.

- La taille du spot laser a été mesurée précédemment (voir paragraphe 1.5 du chapitre 3) : $w_0 = (6 \pm 1) \mu m$. Dans le cas d'insolations à 244 nm, le faisceau laser ne pénètre pas profondément dans le verre. Le rayon du faisceau peut donc être considéré comme constant dans le calcul. En effet, si nous calculons le rayon du faisceau w à une profondeur de 200 μm sous la surface du verre, nous obtenons : $w = w_0 \left(1 + \left(\frac{z}{z_0} \right)^2 \right)^{1/2} = 6,5 \mu m$.
- Nous avons utilisé la valeur de la conductivité thermique à température ambiante publiée par M. D. Nirj dans le cas de verres soda-lime : $K_0 = K(T = 300K) = 1,25 \frac{W}{m.K}$ [79] et la valeur de γ publiée par Antonov et Nirj : $\gamma = 6,7 \cdot 10^{-4} K^{-1}$.
- La difficulté majeure pour nous a été la détermination du coefficient d'absorption α_0 . Dans notre cas, le verre employé absorbe fortement dans l'UV (toute l'intensité du faisceau laser à 244 nm est pratiquement absorbée dans la première dizaine de μm), ce qui rend extrêmement délicat la détermination de la densité optique par la mesure de la transmission. Pour effectuer la mesure de la transmission du verre, nous l'avons donc poli afin de réduire le plus possible son épaisseur. L'épaisseur minimale que nous avons réussi à atteindre est de 150 μm . Pour cette épaisseur, nous avons mesuré une densité optique de

2,62 à la longueur d'onde de 283 nm. Il est important de noter que la densité optique maximale mesurable avec le spectrophotomètre est de 4. Par conséquent, nous n'avons pas pu déterminer expérimentalement la densité optique du verre étudié à 244 nm. Nous nous sommes donc inspirés de la méthode utilisée par Antonov et son équipe et nous l'avons appliquée à la détermination du coefficient d'absorption α_0 de nos échantillons. Nous avons employé la procédure suivante que nous détaillerons par la suite :

- détermination des rayons des microlentilles formées pour différentes puissances à partir de mesures profilométriques : r_{exp} ;
- tracé des courbes présentant l'évolution des rayons théoriques en fonction du coefficient d'absorption α_0 pour les mêmes puissances que celles utilisées expérimentalement : $r_{cal} = f(\alpha_0, P)$;
- positionnement des valeurs des rayons expérimentaux r_{exp} sur la courbe théorique $r_{calc} = f(\alpha_0, P) \Rightarrow$ détermination de la valeur du coefficient d'absorption α_0 optimisée pour toutes les puissances.

1.2.4.3.2 Détermination du coefficient d'absorption du verre

Afin de déterminer le coefficient d'absorption du verre, la première étape a été de déterminer les valeurs des rayons des microlentilles mesurées à partir des mesures par profilométrie effectuées sur 5 échantillons irradiés pendant 5 s à différentes puissances : 100, 110, 120, 130 et 140 mW (voir la figure 89).

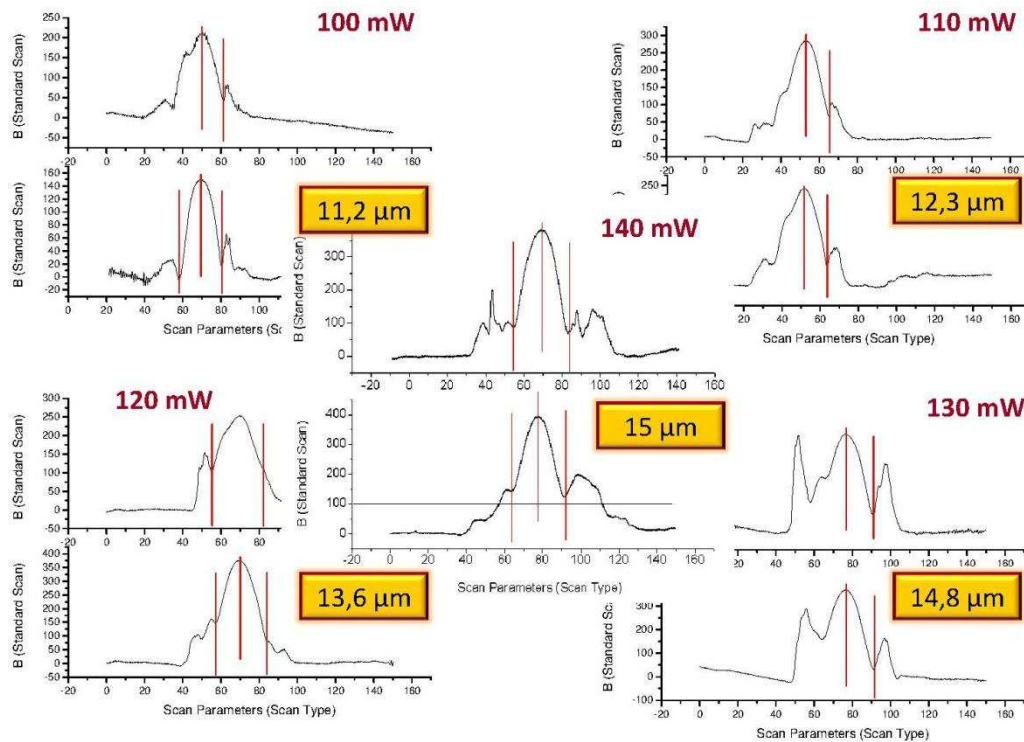


Figure 89 : mesure par profilométrie des rayons des microlentilles formées à la suite de l'irradiation laser. Les paramètres lors d'irradiation sont : $t = 5s$, le laser est focalisé à la surface ($w_0 \approx 6 \mu m$), pour des puissances variant de 100 à 140 mW.

On remarque sur la figure 89 que, au fur et à mesure que la puissance augmente, les bords des microlentilles se modifient considérablement et atteignent des hauteurs importantes. La figure 90 ci-dessous présente l'évolution des rayons des microlentilles obtenus en fonction de la puissance. On constate que pour des puissances supérieures à 130 mW, la valeur du rayon a tendance à « saturer ». Ceci peut s'expliquer par le fait que lorsque l'on augmente la puissance, d'une part, les particules sur le bord de la microlentille deviennent de plus en plus grosses et d'autre part, la microlentille s'enterre. A la vue de ces résultats, nous avons décidé de ne pas tenir compte des mesures effectuées sur l'échantillon irradié à 140 mW et de demeurer prudents quant aux valeurs des rayons mesurés pour des puissances élevées. Nous avons donc poursuivi notre étude avec les 4 autres spots irradiés à 100, 110, 120 et 130 mW.

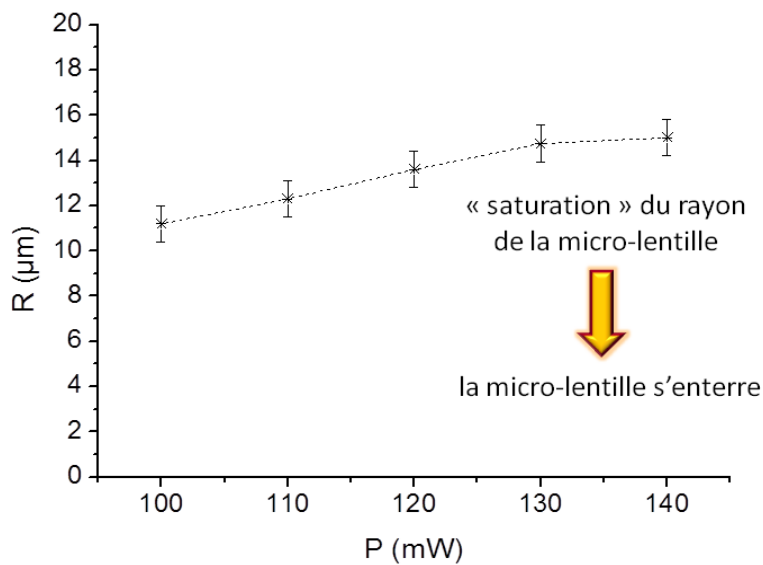


Figure 90 : évolution du rayon des microlentilles en fonction de la puissance.

L'étape suivante a été de calculer les rayons théoriques des microlentilles en fonction du coefficient d'absorption α_0 pour les mêmes puissances que celles utilisées expérimentalement. La démarche est la suivante :

- pour une puissance donnée :
 - calcul du profil de température à la surface : $T(r)$ pour différentes valeurs de α_0 ,
 - recherche de la valeur de r pour $T = 900K$: rayon de la microlentille pour chaque valeur de α_0 ,
- on réitère pour toutes les puissances,
- on trace la courbe $r_{calc} = f(\alpha_0)$ pour toutes les puissances,
- on positionne les valeurs de r_{exp} sur la courbe afin de déterminer la valeur de α_0 optimisée pour toutes les puissances.

La courbe $r_{calc} = f(\alpha_0)$ obtenue pour toutes les puissances est présentée sur la figure 91.

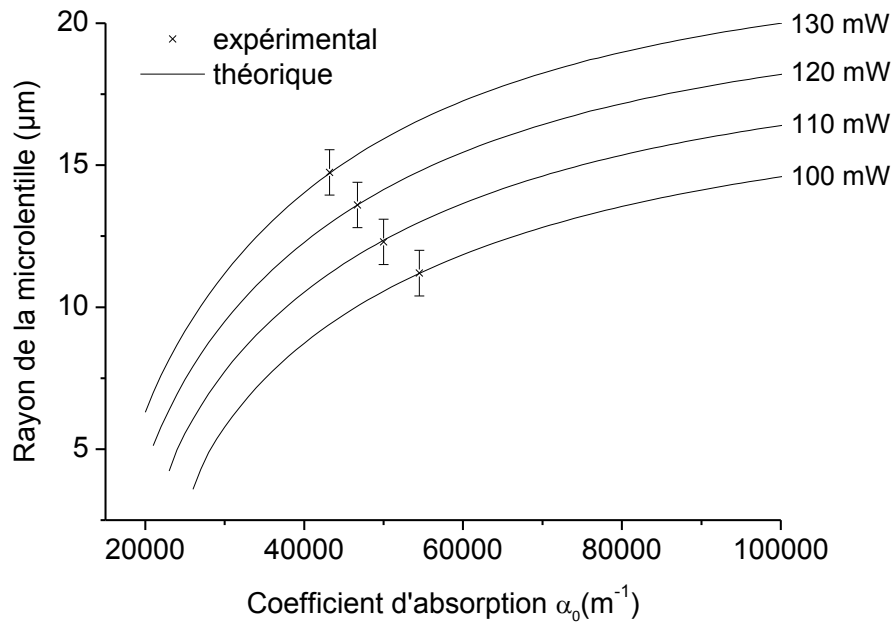


Figure 91 : tracé des rayons : $r_{calc} = f(\alpha_0)$ pour différentes valeurs de puissance P (100 mW, 110 mW, 120 mW et 130 mW).

Sur la même figure, les rayons mesurés ont été portés et pour chaque puissance, nous avons extrait la valeur du coefficient d'absorption correspondant. Les valeurs des coefficients d'absorption obtenues sont listées dans le tableau ci-dessous :

Tableau 4 : Valeurs des coefficients d'absorption obtenues pour chaque puissance.

P (mW)	Coefficient d'absorption (m ⁻¹)
100	54500
110	50000
120	46700
130	43200

On constate que le coefficient d'absorption obtenu varie de 43200 m⁻¹ pour 130 mW à 54500 m⁻¹ pour 100 mW. Il est peu probable que l'absorption naturelle du verre soit seule responsable d'une telle absorption. A. Miotello *et al.* ont indiqué que la création de défauts électroniques peut contribuer fortement à une augmentation de l'absorption à la longueur d'onde du laser [73].

Comme évoqué plus haut, il est important de prendre des précautions concernant les rayons déduits des mesures par profilométrie pour les plus fortes puissances. En effet, étant donné que la microlentille a tendance à s'enterrer au fur et à mesure que la puissance augmente (et que notre calcul ne tient pas compte de ce phénomène), il est normal d'obtenir une différence entre le rayon mesuré à la surface et le rayon calculé dès que ce phénomène apparaît, le rayon mesuré étant plus petit que le rayon théorique correspondant. Nous avons donc choisi de conserver la valeur de α_0

obtenue pour une puissance de 100 mW, puissance à laquelle ce phénomène n'apparaît pas encore (voir figure 89).

La valeur du coefficient d'absorption retenue est donc : $\alpha_0 = 54500 \text{ m}^{-1}$.

1.2.4.3.3 Distributions radiales de température obtenues et discussions des résultats

En utilisant ces paramètres, nous avons obtenu les profils de distribution radiale de température présentés dans la figure 92, à la surface du verre suite à l'irradiation laser à 244 nm. Nous y avons indiqué également les températures maximales atteintes (au centre du spot), ces courbes ayant été obtenues en régime stationnaire ($t > 500 \text{ ms}$) pour des puissances variant de 100 à 130 mW.

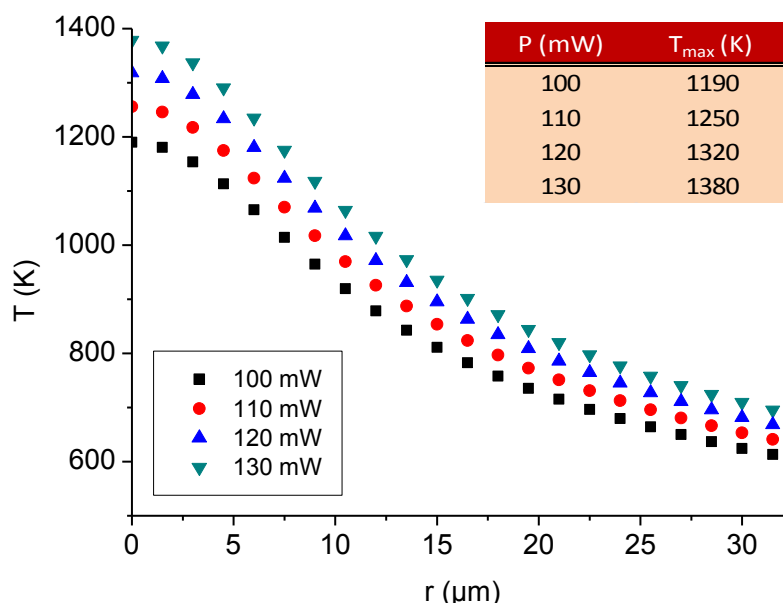


Figure 92 : calcul de la distribution radiale de température à la surface pour des puissances de 100 mW, 110 mW, 120 mW et 130 mW. Les paramètres utilisés pour le calcul sont : $w_0 = 6 \text{ } \mu\text{m}$, $K_0 = 1,25 \frac{\text{W}}{\text{m.K}}$ et $\alpha_0 = 54500 \text{ m}^{-1}$.

La première information importante qui ressort de ce calcul est l'obtention de températures supérieures à la température de transition vitreuse de nos verres, soit 600°C (873K), confirmant nos prévisions. On constate également que la température décroît suivant un profil quasi-gaussien sur quelques dizaines de micromètres.

L'augmentation importante de températures est donc très localisée au niveau du point d'impact du faisceau laser. De plus, pour une puissance de 60 mW, le calcul donne une température maximale n'atteignant pas 900 K, indiquant qu'il n'y a pas de formation de microlentilles, ce qui a été observé expérimentalement. Les températures calculées permettent ainsi d'expliquer les modifications de forme de la surface de nos échantillons engendrées par l'irradiation laser UV.

Afin d'estimer les erreurs commises dans notre calcul, nous avons étudié l'influence d'une légère variation de chacun des paramètres du calcul : le rayon du spot et le coefficient d'absorption.

Sur le rayon du spot, nous avons une incertitude de mesure de $1 \text{ } \mu\text{m}$. Afin d'étudier l'influence de celle-ci sur nos résultats, nous avons calculé et tracé la distribution de température pour deux

valeurs de w_0 (6 et 7 μm), en maintenant les autres paramètres constants. Cette influence est montrée dans la figure 93 ci-dessous. Lorsque l'on passe de 6 μm à 7 μm et pour une puissance donnée, on observe une diminution du maximum de la distribution, la variation de la température maximale atteinte n'excédant pas en moyenne 50 K. On observe également une modification du profil sur une distance d'environ 10 μm . Au-delà, le profil des températures calculées avec les deux valeurs de w_0 reste identique. En particulier, nous voyons que, pour l'isotherme 900 K (définissant le rayon des microlentilles), le profil est identique, ainsi, une variation du waist de 1 μm n'engendre pas de variation importante du rayon calculé. On retrouve la même tendance avec toutes les puissances lasers. L'erreur commise due à l'incertitude sur la mesure du waist a donc peu d'influence sur le calcul de la température et peut être estimée à 50 K au maximum de la courbe.

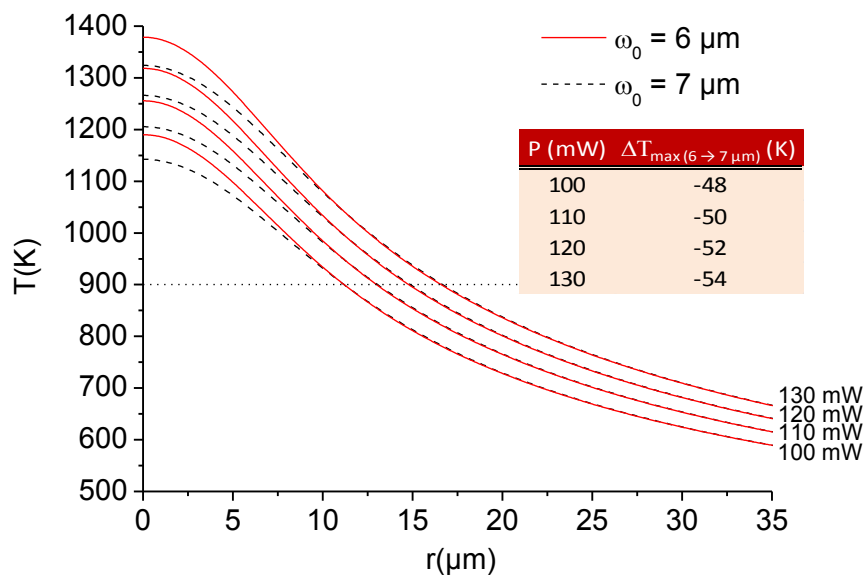


Figure 93 : distribution radiale de température à la surface de l'échantillon. Influence du waist sur la température produite par les irradiations. Avec $\alpha_0 = 54500 \text{ m}^{-1}$, $K_0 = 1,25 \text{ W/(m.K)}$.

L'influence du coefficient d'absorption α_0 est quant à elle montrée dans la figure 94 où nous avons tracé la distribution de température pour deux valeurs de α_0 (44500 et 54500 m^{-1}). Contrairement à la variation du rayon, la variation du coefficient d'absorption engendre des modifications sur tout le profil de température. Le choix de la valeur du coefficient d'absorption est donc important puisque, comme on le voit sur la figure 94, il induit une variation du profil de la température au voisinage de l'isotherme 900 K, induisant donc des variations du rayon calculé. La variation de la température maximale atteinte avoisine en moyenne 80 K, toutes puissances confondues, lorsque l'on fait varier α_0 de 54500 à 44500 m^{-1} . Bien que cette influence soit non négligeable ici, on reste cependant dans des gammes de température supérieures à la température de transition vitreuse de nos verres.

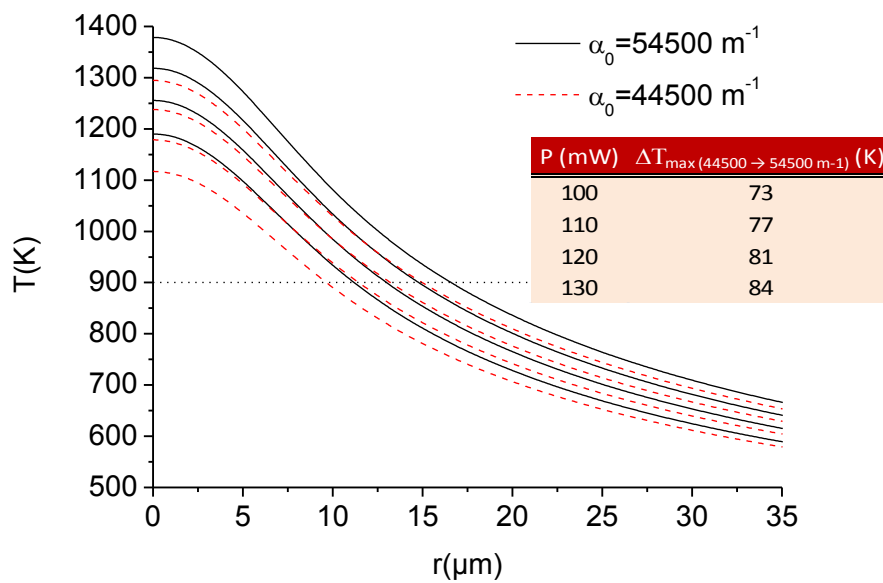


Figure 94 : influence de α_0 sur la distribution radiale de température à la surface de l'échantillon.

1.2.5 Conclusions sur la croissance des nanoparticules d'argent

A ce stade du travail, nous avons pu expliquer l'ensemble des mécanismes expliquant nos observations expérimentales quant à la taille, la concentration et la distribution spatiale des nanoparticules d'argent après l'insolation laser continue. Nous n'avons abordé néanmoins que le cas des nanoparticules d'argent situées à la surface car seules ces dernières participent efficacement à un potentiel effet SERS. La caractérisation de l'efficacité de telles nanoparticules pour l'effet SERS sera présentée dans le chapitre 5 de ce manuscrit. Il reste cependant probable, sinon évident, que des nanoparticules d'argent sont formées dans le volume de la zone échangée du fait de la profondeur de pénétration du laser dans l'intérieur du verre et du gradient de température. Dans le chapitre 5, nous nous intéresserons à ces particules volumiques et à leur diffusion vers la surface du verre, qui permet de structurer les verres de façon périodique. Nous mènerons l'étude expérimentale et théorique de la formation d'alignements périodiques de nanoparticules d'argent initialement formées dans le volume du verre.

2. Croissance de nanoparticules d'or

Les résultats présentés jusque-là concernent uniquement la croissance de nanoparticules d'argent. Notre technique de croissance de nanoparticules permet d'obtenir des nanoparticules de taille et concentration adaptées à un potentiel effet SERS. Néanmoins, les nanoparticules d'argent sont susceptibles de s'oxyder facilement à l'air libre, ce qui est un frein à leur utilisation. Les nanoparticules d'or ont le double avantage de présenter également une grande affinité avec de nombreuses molécules « potentiellement détectables » et d'être inoxydables. Néanmoins, la formation de nanoparticules d'or par insolation laser dans une matrice vitreuse n'a pas encore été rapportée dans la littérature à notre connaissance. Les seuls résultats relatifs à la croissance de

nanoparticules d'or dans des matrices vitreuses concernent la croissance de nanoparticules d'or dans de la silice sol-gel hyper poreuse [85, 86]. Cette limitation est essentiellement liée à l'état trivalent des ions Au^{3+} , qui rend difficile leur incorporation au sein d'un verre. Par exemple, les ions Au^{3+} ne peuvent pas s'échanger avec les éléments alcalins des verres d'oxydes, propriété « utilisée » pour l'échange ionique à l'argent. Néanmoins, on rencontre également dans la littérature quelques résultats concernant la croissance de nanoparticules d'or par irradiation laser pulsée suivie de recuit thermique dans des verres contenant au préalable des ions Au^{3+} [87, 88], ces derniers ayant été incorporés dans le mélange vitrifiable pendant le processus d'élaboration du verre. Cette méthode ne permet d'incorporer que de faibles quantités d'or, et donc d'obtenir des nanoparticules d'or faiblement concentrées et de « petit » diamètre (2 à 3 nm de diamètre).

Récemment, Gonella *et al.* [54] ont réussi à incorporer des ions Au^{3+} dans des verres soda-lime grâce à la technique du poling thermique (voir chapitre 3, paragraphe 1.3). Ils ont montré que cette technique permet d'incorporer une plus grande quantité d'or par rapport à l'incorporation de l'or lors du processus de fabrication du verre. Les ions Au^{3+} sont ainsi incorporés à partir d'une fine couche très proche de la surface du verre (environ 250 nm). Cependant, la croissance de nanoparticules d'or à partir d'un tel dopage n'a pas encore été démontrée.

Nous nous sommes donc inspirés des travaux de Gonella *et al.* pour incorporer une concentration importante d'ions Au^{3+} dans le verre. Pour ce faire, nous avons bénéficié de l'expérience de Mohamed Bouazaoui, de Gilbert Martinelli et des équipements du laboratoire Phlam-Groupe photonique IRCICA (UMR CNRS 8523) de l'Université de Lille 1.

Dans ce paragraphe, nous commencerons par caractériser l'efficacité du poling, en commentant et en interprétant les courbes caractéristiques courant-temps enregistrées pendant le traitement. Nous présenterons ensuite les résultats expérimentaux mettant en évidence la croissance des nanoparticules d'or dans les verres dopés or ou codopés argent/or.

2.1 Détermination des paramètres expérimentaux

Deux types de dopage par poling ont été réalisés : le poling de verres soda-lime sur lesquels a été déposée au préalable une fine couche d'or de 100 nm (cf. paragraphe 1.3 du chapitre 3) par évaporation et le poling de verres échangés à l'argent, sur lesquels la même couche d'or a ensuite été déposée. Le premier type de poling permet la croissance de nanoparticules d'or tandis que le second permet la croissance simultanée (à une échelle de la durée d'insolation, soit plusieurs centaines de ms) de nanoparticules d'or et de nanoparticules d'argent. Le choix des paramètres du poling a été évoqué dans le paragraphe 1.3 du chapitre 3. Nous connaissons, grâce aux travaux de Gonella *et al.* [54], les paramètres (températures et valeur du champ électrique appliqué), permettant d'introduire l'or dans le verre. Les verres que nous avons utilisés n'ayant probablement pas la même provenance commerciale que ceux utilisés par Gonella *et al.*, il nous a fallu néanmoins ajuster ces paramètres expérimentaux à notre propre cas. Ce travail a fait l'objet de deux campagnes de manipulations réalisées à Lille. Une fois les paramètres optimaux définis, les verres ont été polés puis nettoyés, comme décrit dans le paragraphe 1.3 du chapitre 3. Après traitement, les verres polés redeviennent transparents comme décrit dans la littérature (ils ne l'étaient pas avant poling du fait

de la couche d'or). Bien que ce résultat nous ait conforté dans notre étude, il est loin d'être suffisant pour confirmer l'introduction de l'or dans le verre, encore moins pour connaître si la profondeur et la concentration sont suffisantes pour faire croître les nanoparticules d'or. Le suivi du courant créé par le déplacement des charges dans le verre, permet de déterminer si des ions Au^{3+} sont effectivement rentrés dans le verre.

2.2 Caractérisation des verres dopés Au^{3+} et ($Au^{3+}+Ag^+$)

2.2.1 Mise en évidence expérimentale de l'introduction des ions Au^{3+}/Ag^+ par poling

L'évolution du courant obtenu lors du poling donne des informations très pertinentes, qui permettent de savoir si le poling a « fonctionné ». Nous avons donc introduit dans le circuit de poling, une résistance en série avec l'échantillon (voir figure 31, chapitre 3), mesuré la tension aux bornes de cette résistance pour en déduire le courant circulant à travers le verre. Les intensités relevées dans la littérature lors de l'introduction d'ions Au^{3+} sont de l'ordre de quelques milliampères à quelques dizaines de milliampères [55, 59] dans les cas les plus favorables. Nous présentons une courbe caractéristique de l'évolution du courant sur la figure 95 (relevée avec une table traçante). Le poling a été réalisé sous une température de 400°C et un champ électrique de 300 V/mm. Le pic de courant sur la courbe apparaît au bout d'un laps de temps très court (quelques secondes). Cette durée caractéristique de la montée en courant a déjà été rapportée par Gonella [54] pour des verres polés avec des paramètres similaires (200°C et 200 V). S'ensuit la décroissance de l'intensité, « rapide » au départ (moins de 0,5 minute mais il faut noter que celle-ci peut durer plusieurs minutes pour des paramètres de poling (tension et/ou température) « faibles ») puis « plus lente » (plusieurs dizaines de minutes, voire plusieurs heures).

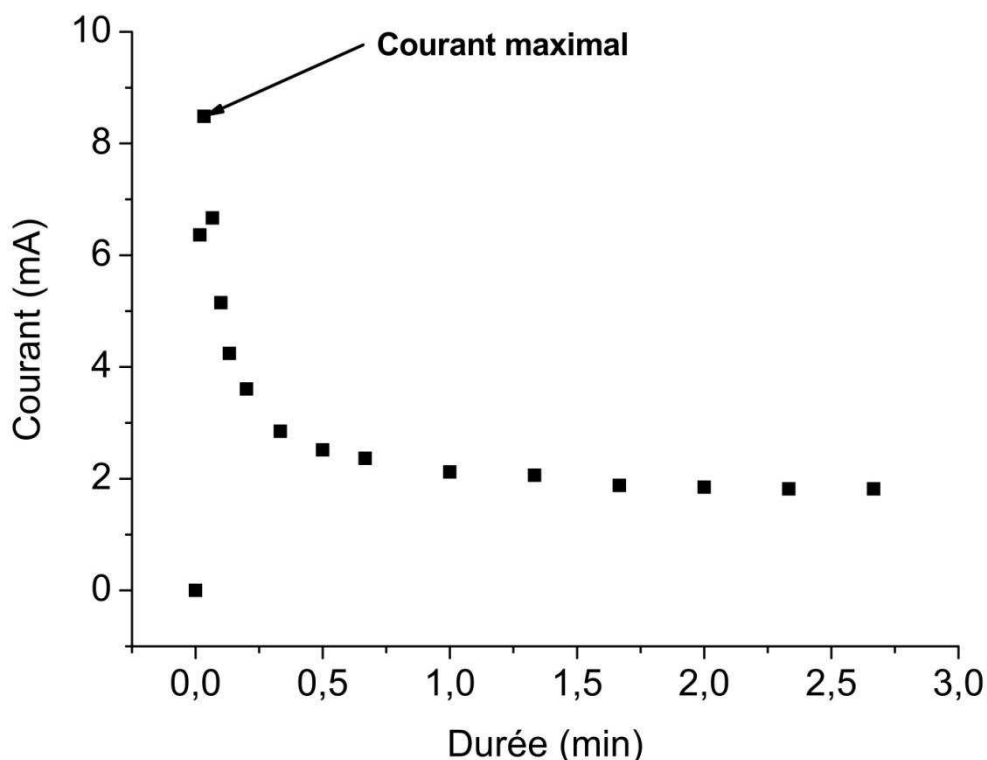


Figure 95 : intensité du courant de diffusion des ions Au^{3+} pour un échantillon traité par poling (400°C et 300 V/mm).

Le poling est considéré comme étant un processus électrochimique où l'électrolyte est un solide (le verre). La figure 96 montre le protocole expérimental utilisé pour le poling thermique. Lorsqu'on applique une différence de potentiel positive entre l'anode et la cathode à « haute température », la couche d'or déposée au préalable s'ionise. Les ions Na^+ contenus dans le verre sont les plus « actifs » pendant le poling car ils sont les ions les plus mobiles dans le verre soda-lime utilisé (cf. chapitre 1). Ils diffusent vers la cathode (potentiel le plus faible), la haute température augmentant leur mobilité, créant ainsi une zone de charge d'espace dans le verre. Lorsque la tension et la température appliquées sont suffisantes, les ions Au^{3+} peuvent alors pénétrer dans le verre dans la zone de déplétion créée par la diffusion des ions Na^+ au voisinage de la cathode, ce qui permet de compenser le gradient de potentiel créé par cette diffusion. L'allure du courant obtenue dans la figure 95 confirme bien cette interprétation : le premier pic de courant qui apparaît presque instantanément lors de l'application du champ électrique est attribué au courant de déplacement des ions Na^+ ; la décroissance qui s'ensuit est liée à l'incorporation des ions Au^{3+} dans le verre. Les ions Au^{3+} étant moins mobiles que les ions Na^+ dans le verre, cette décroissance est assez lente (plusieurs dizaines de minutes).

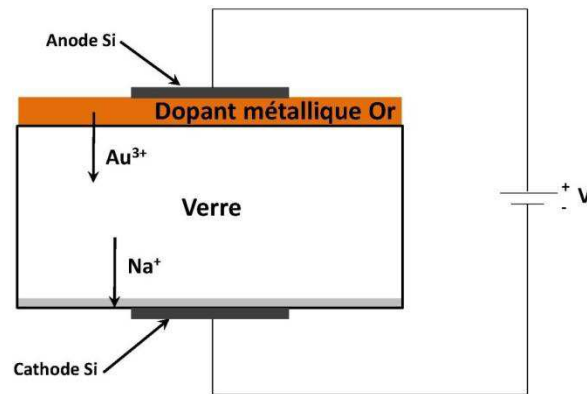


Figure 96 : processus du dopage par poling thermique de l'or déposé à la surface du verre.

Pour le poling des échantillons ayant subi au préalable un échange ionique à l'argent, la courbe de courant (figure 97) est identique aux temps courts à celle relative au poling d'un échantillon non échangé (zone matérialisée par le rectangle dans la figure 97) : augmentation très rapide du courant (dans les dix premières secondes [54] due à la diffusion des ions Na^+ puis incorporation des ions Au^{3+} . Au bout de quelques dizaines de secondes, un second pic de courant apparaît, attribué au déplacement des ions Ag^+ , moins mobiles que les ions Na^+ . Les mécanismes physico-chimiques responsables de l'introduction des ions Ag^+ et Au^{3+} ne sont pas clairement identifiés et nécessiteraient une étude plus poussée (position des ions vis-à-vis de la surface du verre notamment, accessible via la spectroscopie de masse à ionisation secondaire, acronyme SIMS en anglais). Le suivi des courants créés par les différentes espèces ioniques dans le verre suffit pour indiquer que les deux types d'ions métalliques ont été effectivement introduits dans le verre. Il est important de noter ici que l'incorporation simultanée d'ions Ag^+ et Au^{3+} est une première à notre connaissance.

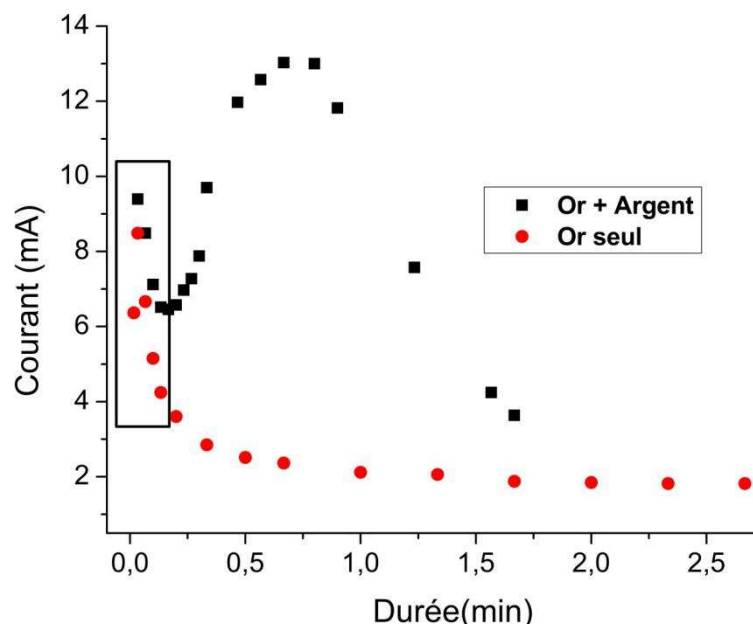


Figure 97 : comparaison entre les courants obtenus lors du poling d'un échantillon avec dépôt d'or uniquement et un échantillon échangé à l'argent avant le dépôt d'or. Les conditions du poling sont les mêmes pour les deux échantillons (400°C et 300 V/mm).

2.2.2 Influence des paramètres expérimentaux du poling

Nous avons étudié l'influence des paramètres de poling sur les deux types de verre.

Dans le cas des échantillons codopés or et argent, l'influence de la tension appliquée est montrée sur la figure 98. On constate une augmentation de l'intensité du courant avec la tension appliquée. Le premier pic de courant apparaît presque instantanément, quelle que soit l'amplitude du champ (zone encadrée par le rectangle). L'apparition du second pic (dû à la diffusion des ions Ag^+) est d'autant plus rapide que le champ électrique appliqué est fort, alors que sa durée caractéristique diminue.

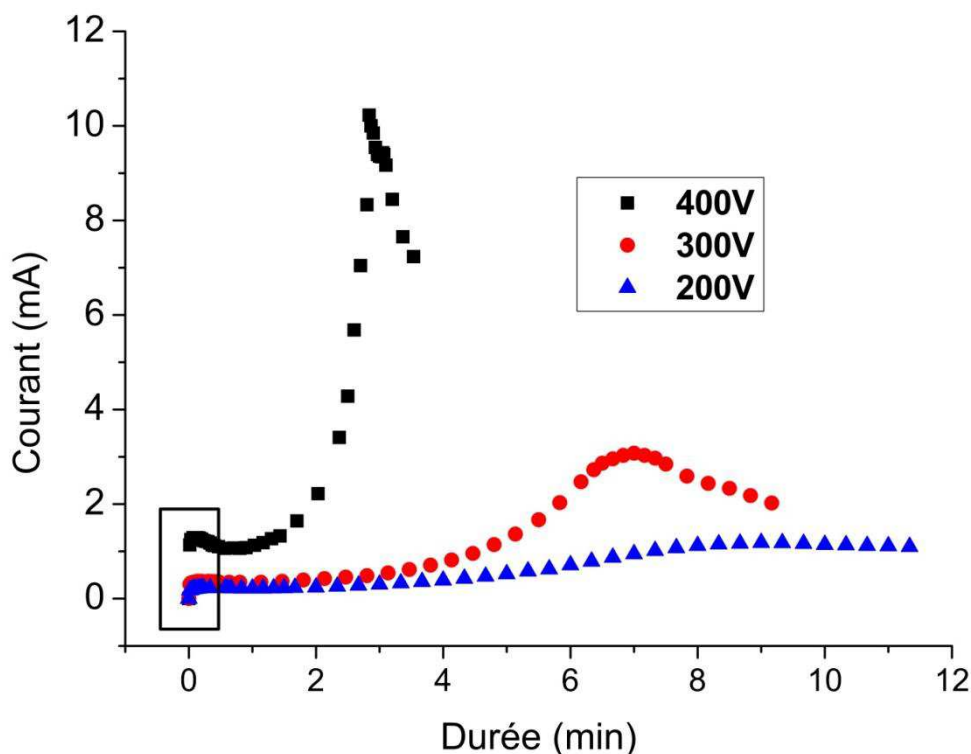


Figure 98 : évolution du courant induit par le poling en fonction du champ électrique appliqué, dans le cas d'un verre codopé argent et or. La température a été fixée à 300°C et les valeurs de champs électrique utilisées sont : 200, 300 et 400 V/mm.

L'évolution des courbes de courant avec la température est quasi-identique à celle montrée sur la figure 98 : globalement, une température plus élevée favorise une diffusion rapide des ions Ag^+ , une fois celle des ions Na^+ réalisée.

Dans le cas des verres dopés avec de l'or uniquement, l'évolution est quasi-identique à celle reportée ci-avant : l'incorporation des ions Au^{3+} dans le verre se fait de plus en plus rapidement lorsqu'on augmente soit la tension, soit la température de poling.

2.3 Irradiation laser des verres dopés Au^{3+} et codopés $\text{Au}^{3+}/\text{Ag}^+$

2.3.1 Cas des nanoparticules d'or seules

Les verres polés ont été irradiés conformément au protocole décrit dans le cas de l'irradiation des verres échangés à l'argent uniquement (cf. paragraphe 1.5 du chapitre 3). La figure 99 montre une série de traits photo-inscrits (espacés de $30\text{ }\mu\text{m}$), observée par microscopie optique. A la suite de l'irradiation laser, la zone irradiée, transparente au départ, prend une coloration rosâtre lorsqu'on l'observe en réflexion. Cette coloration est caractéristique de la résonance plasmon des nanoparticules d'or dans le verre. Néanmoins, il nous faut signaler que la zone irradiée n'est pas colorée uniformément. Pour des conditions d'irradiation identiques (puissance, focalisation et vitesse de déplacement de l'échantillon), la largeur de la zone affectée par l'irradiation est beaucoup plus restreinte dans le cas d'un échantillon polé que pour un échantillon échangé à l'argent : $10\text{ }\mu\text{m}$ environ contre $40\text{ }\mu\text{m}$, pour des paramètres d'irradiation de 100 mW de puissance et 3 mm/s de vitesse de déplacement des platines. Cette différence de largeur est liée à la faible mobilité des ions Au^{3+} devant celle des ions Ag^+ , de sorte que quasiment seule la zone située sous le faisceau laser est affectée dans le cas de l'irradiation des verres dopés Au^{3+} .

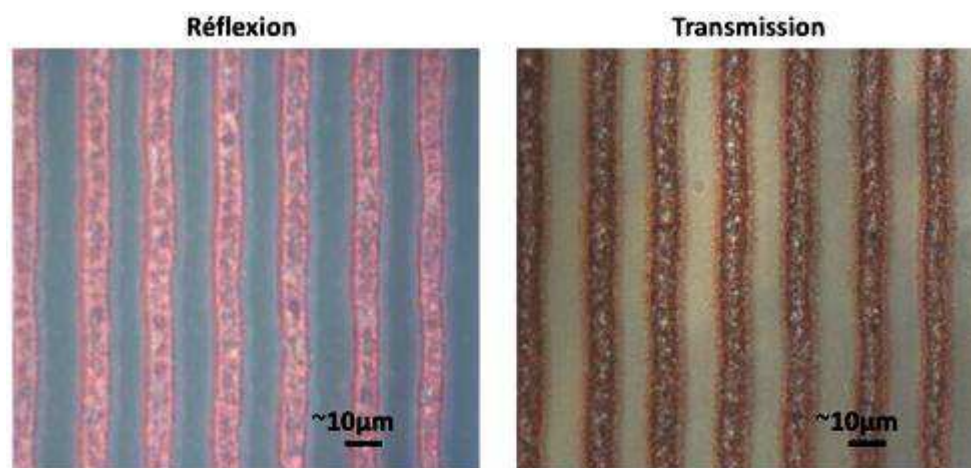


Figure 99 : images optiques en réflexion (à gauche) et en transmission (à droite) d'un verre polé (or uniquement) puis irradié avec les paramètres suivants: 100 mW , 3 mm/s et laser focalisé à la surface de l'échantillon.

Pour confirmer que la coloration observée à la suite de l'irradiation laser est liée à la présence de nanoparticules d'or, nous avons mesuré le spectre d'absorption à travers la zone insolée, comme le montre la figure 100. La bande d'absorption centrée à 530 nm est caractéristique de la résonance plasmon des nanoparticules d'or [87, 120]. La valeur relativement peu élevée de l'absorbance à 530 nm ($\cong 0.23$) s'explique par la méthode de mesure employée (voir le paragraphe 2.3 du chapitre 3) : les traits, qui ont été photo-inscrits sur une surface de $3*3\text{ mm}^2$ n'occupent évidemment pas toute cette surface, de sorte que l'absorbance mesurée correspond à des zones insolées (contenant des nanoparticules d'or) et des zones vierges (dépourvues de nanoparticules).

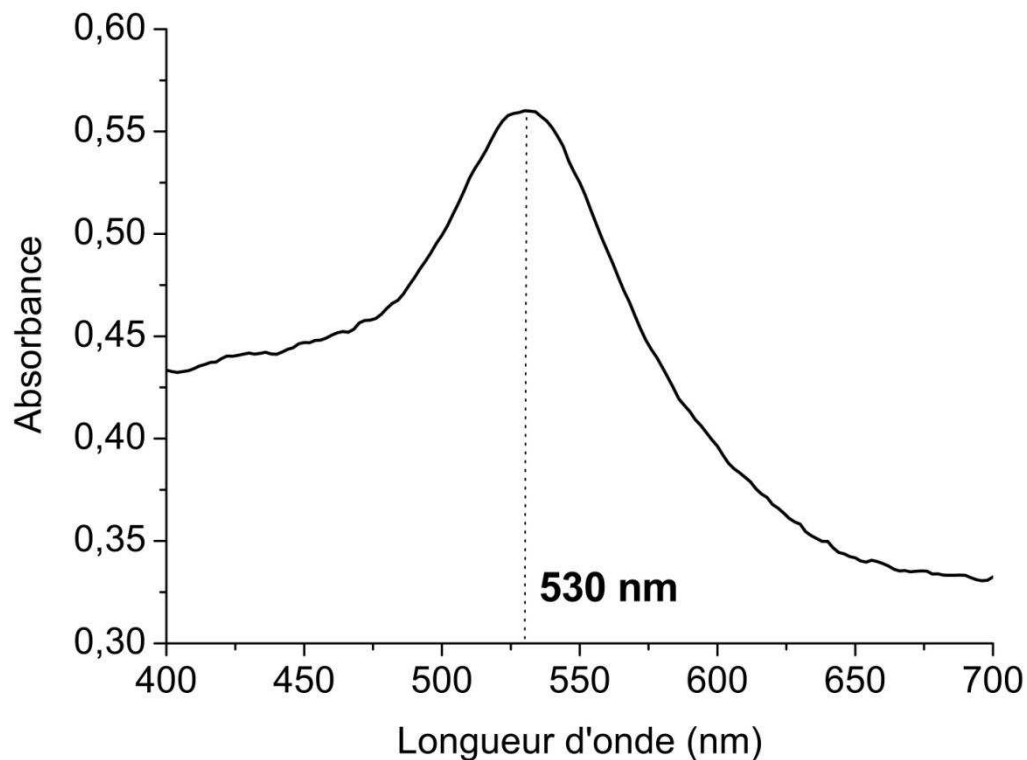


Figure 100: mesure de l'absorbance des nanoparticules d'or créées dans le verre suite à l'irradiation laser.

Nous avons pu vérifier que, comme dans le cas de l'irradiation des verres dopés Ag^+ , l'absorbance augmente jusqu'à un certain seuil avec les paramètres d'insolation (puissance, durée d'irradiation ou focalisation).

L'analyse par MEB d'une ligne insolée est présentée sur la figure 101 : le cliché MEB de la figure 101a montre l'image d'un trait dans toute sa largeur tandis que la figure 101b montre clairement les nanoparticules d'or formées. Les fluctuations observées par microscopie optique dans les zones insolées (figure 99) apparaissent également en MEB. La figure 101b montre que les nanoparticules d'or sont formées dans des « poches », dont certaines éclatent, ce qui permet leur observation par MEB. Les nanoparticules d'or apparaissent sphériques, la dispersion en taille est assez réduite et centrée autour de 50 nm.

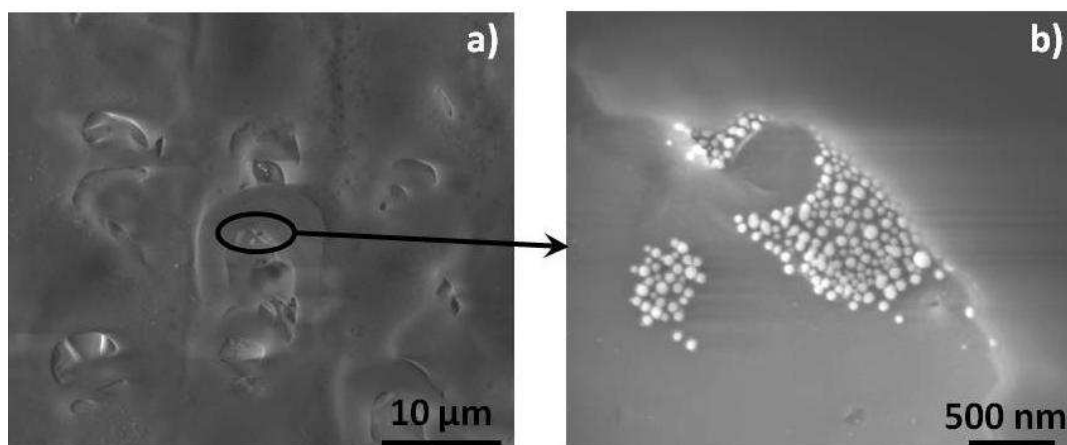


Figure 101: images MEB montrant la largeur totale d'un trait (a) et zoom dans la zone de formation des nanoparticules d'or (b).

Le caractère non homogène de la zone insolée peut s'expliquer par des fluctuations locales de composition du verre qui modifient l'absorbance du verre polé à 244 nm. Ces fluctuations peuvent s'expliquer par le contact non homogène entre l'anode et la surface du verre sur laquelle a été déposée la couche d'or. La présence des nanoparticules sous la surface du verre polé est liée aux paramètres de poling « forts » qui ont été utilisés ($T \geq 300^\circ\text{C}$ et $E \geq 300\text{V/mm}$), qui permettent d'introduire les ions Au^{3+} « sous la surface du verre » : selon les distances rapportées par Gonella *et al.*, les ions Au^{3+} sont enterrés dans les premières centaines de nm [54], dans les verres soda-lime polés dans les conditions ci-dessus citées. La profondeur de pénétration du faisceau laser dans le verre est donc largement suffisante pour réduire les ions Au^{3+} en atomes d'or, avec un mécanisme de capture d'électrons libres similaire à celui décrit dans le cas de l'argent. La précipitation des atomes d'or en nanoparticules est alors possible du fait de l'augmentation de température photo-induite, l'absorbance du verre polé à 244 nm étant supposée identique à celle du verre non traité. Dans le chapitre 5, la formation de ripples de nanoparticules d'or, possible seulement à haute température, viendra confirmer cette hypothèse. Néanmoins, la mobilité de l'or dans le verre, même à haute température, reste faible devant celle de l'argent ce qui justifie que les nanoparticules d'or sont formées sous le faisceau uniquement. Il est important de noter que la formation de nanoparticules d'or de quelques nanomètres de diamètre (3 nm environ) seulement a été rapportée dans la littérature dans le cas de verres de silice dopés par voie de fusion [87]. En revanche, la formation de nanoparticules d'or de diamètre 50 nm dans le verre n'a, à notre connaissance, jamais été mentionnée dans la littérature.

2.3.2 Coexistence des nanoparticules d'or et d'argent dans le verre

Une analyse détaillée des zones insolées, via la microscopie optique et le MEB, n'a pas été entreprise par manque de temps : les échantillons n'ont été traités que quelques jours avant la fin de mon contrat de doctorant au laboratoire H. Curien. Le spectre d'absorbance enregistré dans la zone insolée montre deux épaulements centrés autour de 410 nm et 500 nm (figure 102). La déconvolution de ce spectre en deux bandes gaussiennes permet de déterminer plus précisément leur position (voir figure 102). Il semble donc légitime d'attribuer la bande centrée à 416 nm à la résonance plasmon de nanoparticules d'argent et celle centrée à 492 nm à la résonance plasmon des nanoparticules d'or. Ces résultats permettent donc de montrer que des nanoparticules d'argent et d'or coexistent dans les zones insolées. Une analyse plus approfondie permettra de déterminer les mécanismes responsables de leur formation. La coexistence des deux types de nanoparticules métalliques semble très prometteuse pour des applications SERS : elle devrait permettre d'augmenter le champ de molécules « détectables » par rapport au cas de nanoparticules d'argent ou d'or seules.

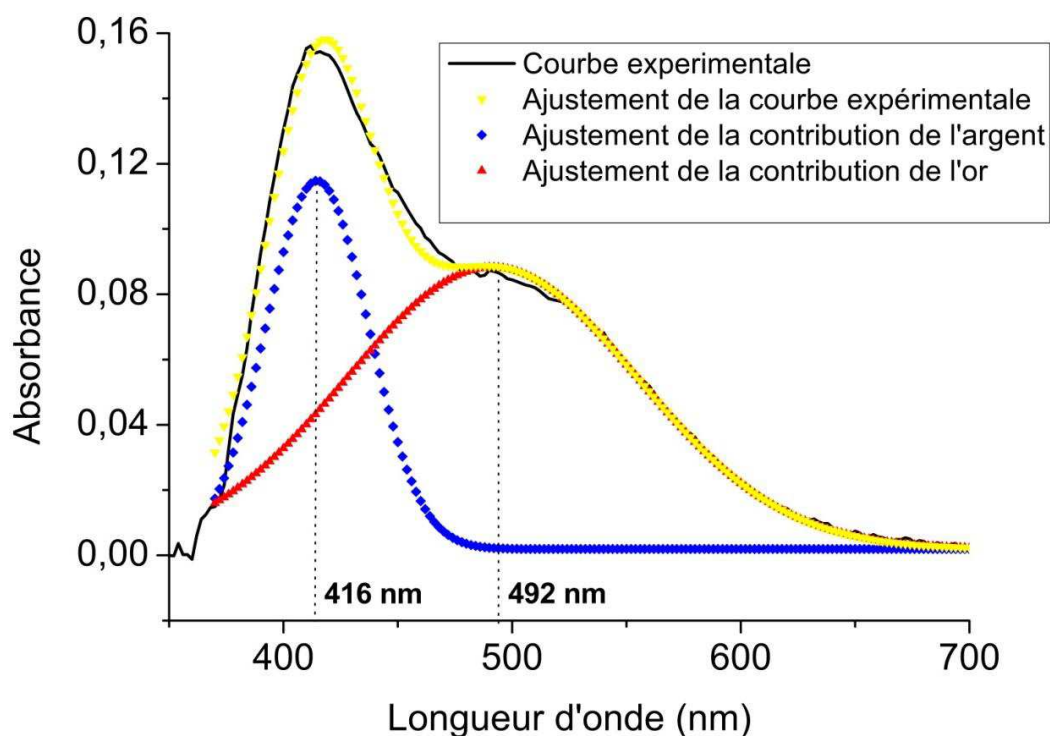


Figure 102: Spectre d'absorbance après irradiation du verre échangé puis polé. On voit deux épaulement centrés l'un à la longueur d'onde de 416 nm et l'autre à celle de 492 nm respectivement attribués à la présence d'argent et d'or.

Conclusion du chapitre 4

Dans ce chapitre, dédié aux premiers résultats expérimentaux obtenus lors de cette thèse, nous avons pu montrer l'efficacité de la technique d'insolation laser continue à 244 nm pour former des nanoparticules d'argent et/ou d'or dans un verre soda-lime.

La majeure partie de ce travail concerne les nanoparticules d'argent. Après avoir défini les conditions de l'échange ionique les plus favorables à la croissance de nanoparticules concentrées, de diamètre jusqu'à 250 nm, nous avons ensuite caractérisé ces nanoparticules par différentes techniques de microscopie et par spectroscopie d'absorption. Nous avons recherché un modèle original de croissance des nanoparticules d'argent, expliquant leur taille et leur répartition spatiale à la surface du verre. Ce modèle s'appuie principalement sur l'hypothèse d'une haute température (supérieure à 1000 °C dans les conditions d'insolation les plus sévères) dans la zone insolée pendant l'insolation. Cette température est expliquée par la très forte absorption de la matrice vitreuse à 244 nm. Nous avons validé cette hypothèse en utilisant un modèle semi-empirique de calcul de la température photo-induite. Dans le cas de l'or, nous avons également pu montrer la formation de nanoparticules dans le verre, ce qui est en soi un résultat assez intéressant, étant donné la difficulté de faire croître des nanoparticules d'or dans les verres obtenus par voie de fusion. Dans ce chapitre, il a en outre été montré la possibilité de former à la fois des nanoparticules d'or et d'argent dans le verre, grâce à la même technique d'irradiation laser UV continue sur des verres préalablement échangés, puis polés pour incorporer l'or sous forme ionique.

Chapitre 5 : Résultats expérimentaux : SERS et Ripples

Introduction du chapitre 5

Dans le chapitre 4, nous avons présenté un modèle original de croissance de nanoparticules d'argent et/ou d'or dans des verres soda-limes par insolation avec un laser continu à 244 nm. Nous avons notamment montré que le diamètre des plus grosses nanoparticules d'argent ainsi formées peut atteindre 250 nm et que ces nanoparticules sont localisées sur le bord de la zone insolée, à la surface du verre. De telles nanoparticules semblent donc potentiellement intéressantes pour la détection via l'effet SERS.

Dans ce chapitre, nous allons par conséquent tester l'efficacité de nos substrats, c'est-à-dire des lames de verre soda-lime contenant des nanoparticules d'argent, pour la détection d'espèces chimiques peu concentrées, la rhodamine 6G (R6G) puis le colorant « Aspi-SH ». Nous montrerons ainsi que nos substrats sont efficaces pour la détection de la R6G jusqu'à une concentration limite de 10^{-5} mol/l. Nous montrerons également la présence d'une bande Raman structurée, centrée entre 1200 et 1600 cm^{-1} et présente dans tous les spectres Raman, quelle que soit la molécule testée (R6G ou Aspi-SH). L'origine de cette bande reste pour l'instant indéterminée, même si le décalage Raman est caractéristique de liaisons chimiques mettant en jeu du carbone. La présence de cette bande est néanmoins très néfaste pour les applications visées car elle vient masquer le signal dû aux molécules testées, dont les vibrations Raman se situent dans la même zone spectrale.

La caractérisation du potentiel SERS de nos substrats n'ayant pas été très convaincante, nous nous sommes attachés à montrer les potentialités dans un autre domaine, la structuration périodique de la surface des verres par insolation laser. Ce domaine est actuellement largement étudié dans la littérature, via la formation de ripples notamment dans différents matériaux (semi-conducteur, métaux ou diélectriques). Les applications associées à la réalisation des ripples sont nombreuses. On peut citer entre autres les propriétés de mouillabilité, elles-mêmes directement reliées aux propriétés d'adhésion et de tribologie [121]. Nous montrerons enfin que des conditions d'insolation bien déterminées permettent de faire évaporer rapidement les nanoparticules d'argent à la surface du verre, cette évaporation s'accompagnant de la formation de nanotrous à la surface du verre. Là-encore, la formation de nanotrous (ou nanovoids dans la littérature anglophone...) est potentiellement encourageante dans le but de réaliser entre autre des mémoires réinscriptibles ou d'autre composants optiques programmables [100, 104, 122, 123, 124].

1. Etude de l'effet SERS sur nos substrats

1.1 Choix des molécules-test

Pour tester l'efficacité de détection de nos substrats, nous avons utilisé comme « molécule-test » la rhodamine 6G (R6G, voir figure 103a). Ce choix nous a été dicté par le fait que cette molécule est très largement utilisée dans la littérature pour attester d'un éventuel effet SERS [34, 125], son spectre Raman étant de fait bien identifié.

Nous avons également testé une autre molécule appelée Aspi-SH [110] qui présente une bande d'absorption dans le visible à 466 nm. Ce colorant Aspi-SH possède une fonction thiol (-SH) (figure 103b), qui permet, en principe, une bonne accroche sur la surface des nanoparticules métalliques [126]. Pour ce composé synthétisé par nos soins via le procédé décrit par Lal *et al* [110], il n'y a aucun spectre Raman dans la littérature, à notre connaissance. Les résultats avec l'Aspi-SH seront donnés dans le paragraphe 1.5.

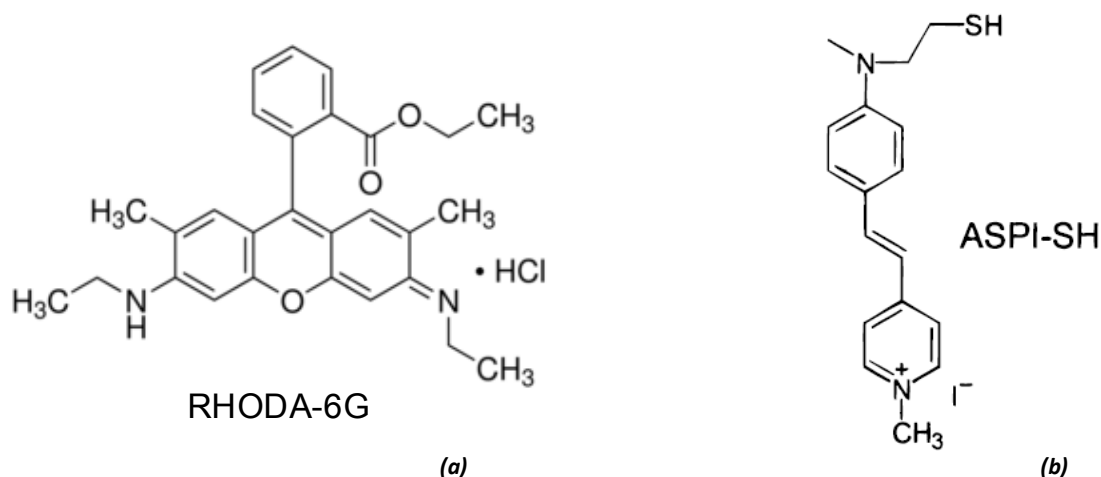


Figure 103 : représentations planaires des colorants : rhodamine 6G (a) et Aspi-SH (b).

Le protocole de préparation des échantillons est décrit dans le paragraphe 2.4.1 du chapitre 3. Rappelons simplement que le verre soda-lime contenant des ions Ag^+ et irradié dans les conditions optimales, définies dans le paragraphe 1.2.2.1 du chapitre 4, est immergé dans la solution contenant la molécule à détecter pendant une durée de 24 h. Le solvant utilisé étant de l'eau ultra pure (dans le cas de la rhodamine 6G) ou de l'acétonitrile (dans le cas de l'Aspi-SH), les échantillons sont rincés ensuite avec de l'eau ultra pure après leur retrait de la solution, afin d'éliminer le colorant non fixé sur les nanoparticules. Les lames sont ensuite séchées à l'air. Avant l'immersion, l'échantillon irradié est d'abord découpé en deux parties identiques, une partie servant à mesurer le spectre Raman avant traitement à la fois sur le verre seul et sur une zone irradiée. Sur l'échantillon immergé, les mesures sont également faites sur des zones irradiées et non irradiées afin de mesurer l'influence des nanoparticules d'argent sur l'efficacité de détection SERS. La résolution spatiale du spectromètre Raman étant de $12,5 \mu\text{m}$, les spectres Raman ont été enregistrés à plusieurs endroits de la zone affectée par l'irradiation laser, pour déterminer l'influence de la concentration et de la distribution des nanoparticules d'argent sur l'intensité du spectre Raman. Bien évidemment, les paramètres d'acquisition des spectres (temps d'intégration et moyennage) ont été choisis de manière à obtenir des spectres présentant un rapport signal sur bruit « correct ». Le temps d'intégration choisi est de quelques secondes dans notre cas : des durées trop longues, au lieu d'améliorer le spectre, entraînent sa détérioration [127]. Le moyennage est, quant à lui, choisi de sorte que la durée totale de la mesure soit raisonnable (nous nous sommes fixés un objectif de quelques secondes pour acquérir un spectre). Il est important de noter ici que le choix de ces paramètres d'acquisition conditionne bien évidemment la qualité des spectres présentés : ainsi, la comparaison des seuils de détection obtenus avec la littérature s'avère souvent délicate voire impossible puisque les valeurs de ces paramètres n'y sont pas toujours précisées. Nous avons utilisé deux longueurs d'onde

d'excitation différentes : 488 nm (résonante avec la résonance plasmon de surface des nanoparticules d'argent) et 633 nm (hors résonance). La double excitation permet, entre autre, de s'assurer que les bandes plus ou moins résolues présentes sur nos spectres, sont bien des bandes Raman et non pas d'éventuelles bandes de luminescence. Un résumé du protocole de préparation et d'analyse de l'échantillon étudié ici, est schématisé dans la figure 104.

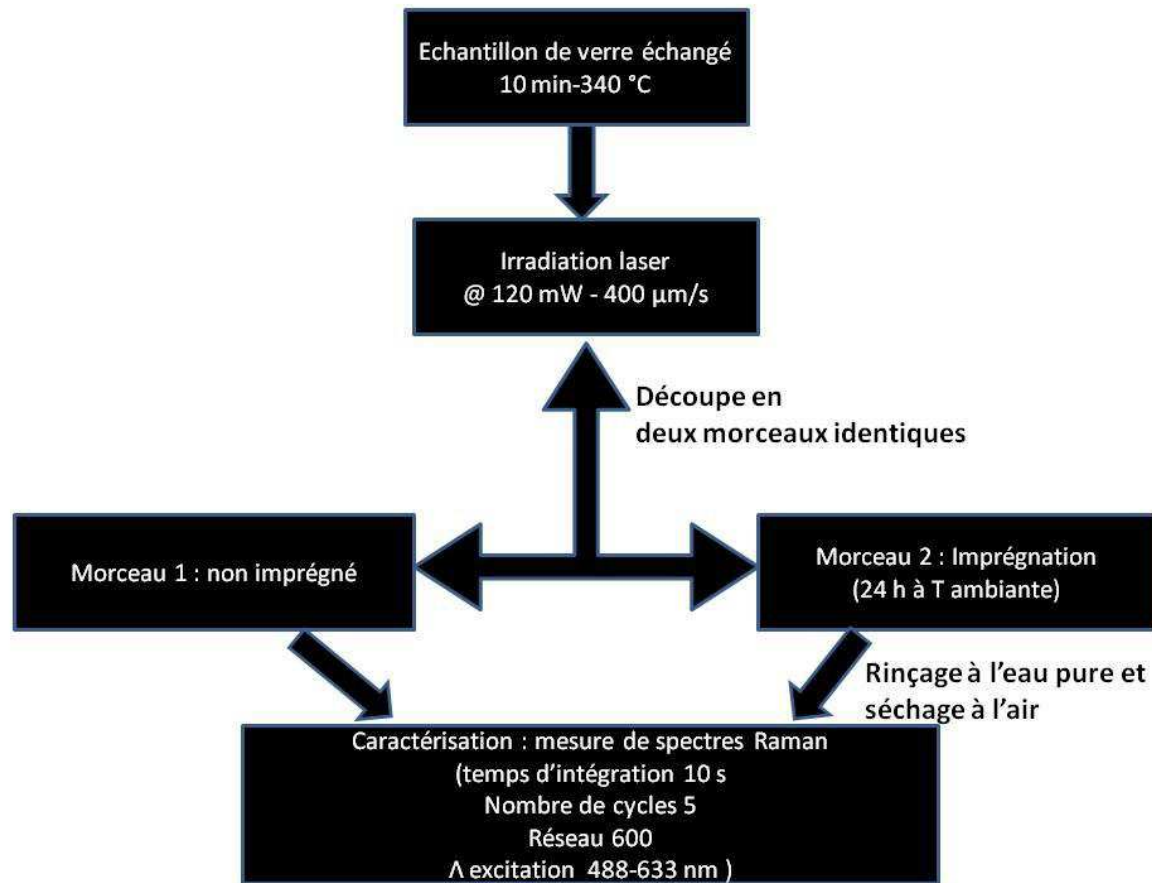


Figure 104 : protocole de mise en évidence de l'effet SERS.

1.2 Mise en évidence de la détection de la rhodamine 6G par effet SERS

Il a été démontré que le signal Raman de certaines molécules (dites « actives » en Raman) adsorbées sur des nanostructures métalliques ou semi-conductrices, est fortement amplifié jusqu'à un facteur 10^{15} [3]. L'effet SERS est l'exaltation (l'amplification) du signal Raman de la molécule du fait de son adsorption sur les nanostructures métalliques ou semi-conductrices. Sans entrer dans les détails du mécanisme du SERS qui est encore débattu, certains facteurs influençant son efficacité sont aujourd'hui bien repérés. Par exemple, on sait que pour une détection optimale, les nanostructures doivent remplir un certain nombre de critères, notamment en ce qui concerne la taille et la rugosité de surface. Par exemple, la taille minimale requise pour les nanoparticules métalliques est d'environ 40 nm de diamètre [3], taille que nous avons largement dépassée via notre technique de croissance de nanoparticules d'argent dans les verres soda-lime. La rugosité de surface a également été montrée comme ayant une influence positive sur l'effet SERS [36].

Pour montrer que la détection est uniquement liée à la présence des nanoparticules d'argent, nous avons d'abord mesuré l'effet SERS sur la partie du verre immergée mais non irradiée, c'est-à-dire ne contenant pas de nanoparticules d'argent (figure 105a). Nous avons ensuite mesuré le spectre Raman sur les traits irradiés après adsorption de la rhodamine (figure 105b). Les résultats présentés concernent la détection de la R6G diluée à 10^{-5} M car au-delà, nos échantillons se sont montrés peu efficaces, même si des temps d'acquisitions plus long ont permis d'avoir des résultats correctes pour les concentrations de 10^{-6} et 10^{-8} M.

On constate que, lorsque la rhodamine 6G en solution aqueuse à 10^{-5} M est déposée sur le verre seul, le spectre Raman ne montre aucun des pics caractéristiques de cette molécule (figure 105a). Ce spectre reste inchangé même pour de « longs » temps d'intégration (quelques minutes). Ce spectre est généralement appelé « no-SERS » dans la littérature. En revanche, dès que la zone contenant des nanoparticules (bords du trait laser) est excitée, les vibrations caractéristiques de la R6G apparaissent clairement dans le spectre Raman (figure 105b). Notons que le spectre Raman est identique, quelle que soit la longueur d'onde d'excitation (ce résultat n'est pas présenté ici).

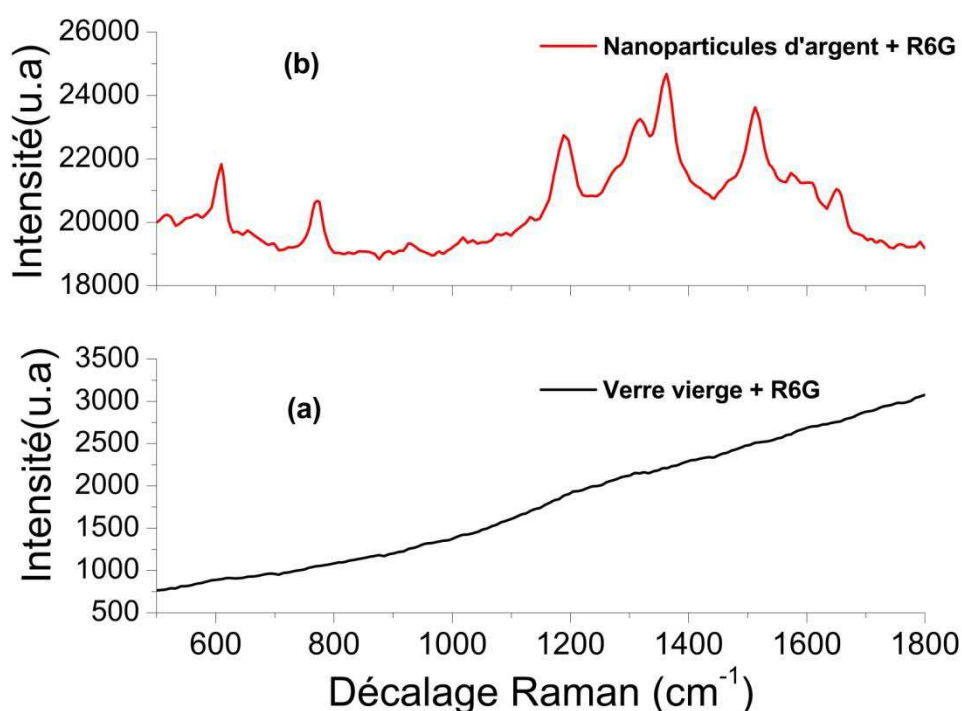


Figure 105 : (a) spectre Raman enregistré sur le verre non irradié traité dans la rhodamine 6G en solution aqueuse (à 10^{-5} M) ; (b) spectre Raman de la rhodamine 6G en solution aqueuse (à 10^{-5} M) adsorbée sur des nanoparticules de taille supérieure à 100 nm.

Nous avons ensuite comparé la position spectrale des différents pics observés sur le spectre de la figure 105b avec ceux rapportés dans la littérature.

Le Tableau 5 montre une comparaison entre les positions des pics que nous avons mesurées et celles publiées dans la littérature [34]. Les écarts observés ($< 10 \text{ cm}^{-1}$) entre les positions des bandes Raman obtenues via nos substrats et celles de la littérature sont tout à fait acceptables et comparables aux

différences observées dans la littérature [22, 34]. Le Tableau 5 permet aussi l'attribution des différentes bandes à des modes de vibration bien identifiés.

Tableau 5 : comparaison entre les positions des pics Raman de la R6G mesurées avec notre substrat comparées avec les valeurs de la littérature [34]. La dernière colonne permet l'assignation des différentes bandes aux vibrations correspondantes.

$\nu(\text{cm}^{-1})$, dans le cas de nos mesures	$\nu(\text{cm}^{-1})$, un exemple de spectre pris dans la littérature	Assignation
605	614	C-C-C ring in-plane
767	774	C-C-C ring out-of-plane bending
1185	1183	C-C stretching
1307	1310	C-C vibration in Xanthene ring (59%) or two NHC_2H_5 (38%)
1359	1363	Aromatic C-C stretching
1509	1509	Aromatic C-C stretching
1574	1572	Vibration in phenyl ring with COOC_2H_5 group
1643	1650	Vibration in phenyl ring with COOC_2H_5 group

1.3 Influence des paramètres morphologiques des nanoparticules sur la détection

A ce stade de notre étude, nous pouvons conclure qu'un effet SERS est bien observé avec la R6G comme molécule-test. Nous allons maintenant tenter de corréler l'efficacité de cet effet SERS avec la nature des nanoparticules d'argent excitées.

Nous avons enregistré les spectres Raman en nous déplaçant perpendiculairement à des traits insolés avec différentes conditions d'irradiation, et donc des nanoparticules de tailles et de concentration variées. La figure 106 montre les résultats obtenus pour le trait insolé à 120 mW et

400 $\mu\text{m/s}$. Sur l'image de microscopie optique (figure 106a), on retrouve la répartition spatiale décrite et expliquée dans le chapitre 4 : la zone de passage du laser se trouve au centre, entourée de deux bandes colorées contenant les nanoparticules de grand diamètre. Le trait en pointillé sur la figure 106a indique les différents endroits d'excitation par le laser dans l'expérience SERS. Ces points sont très rapprochés (intervalle de 5 μm) par rapport à la résolution de l'appareil qui est de 12,5 μm ; de sorte qu'un recouvrement est attendu entre les différents spectres. Sur la figure 106b, on montre deux spectres Raman pris respectivement au centre et sur un des bords de la zone irradiée. On remarque que l'intensité du spectre Raman pris sur le bord (là où les nanoparticules les plus grosses et les plus concentrées sont formées) est plus élevée. Une confirmation du fait que l'efficacité de la détection augmente avec la concentration et la taille des nanoparticules formées est illustrée dans la figure 106c. En effet, on voit sur cette dernière figure que l'efficacité de la détection est maximale sur les bords du trait laser (zones cerclées de la figure 106c). Ces endroits coïncident bien avec les zones de forte concentration en nanoparticules de grande taille, confirmant ce que nous avons dit dans le chapitre 4.

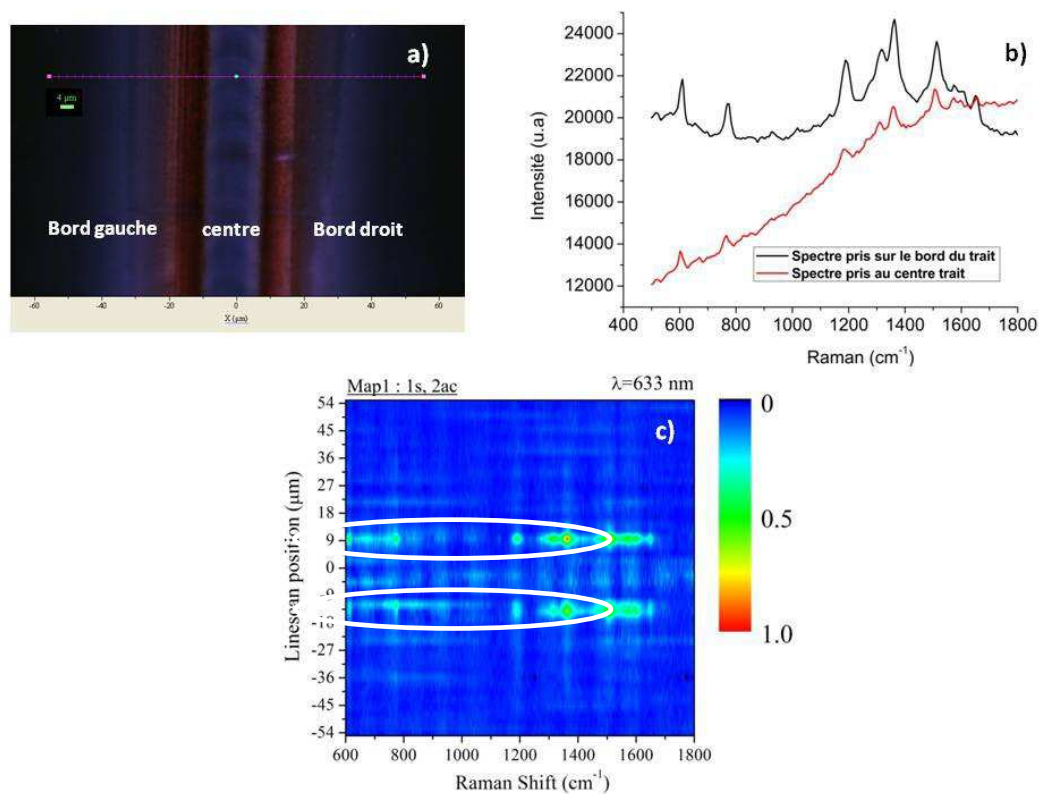


Figure 106 : image optique en réflexion du trait analysé (b), spectres Raman de la R6G adsorbé au centre et sur le bord du trait, (c) scan réalisé transversalement dans la zone affectée par les irradiations.

1.4 Limitations de nos substrats

L'intérêt majeur de la détection par effet SERS est de pouvoir détecter des molécules très faiblement concentrées. Nous avons pour l'instant réussi à détecter de la R6G à 10^{-8} mol/l avec des durées d'intégrations relativement longues (quelques dizaines de secondes), alors qu'il est fait état dans la littérature de seuils de détection beaucoup plus faibles 10^{-16} mol/l [128]. La présence d'un signal « parasite » dans nos spectres explique essentiellement ce relatif échec. En effet, nous avons observé

un signal Raman dont les fréquences spatiales caractéristiques sont quasi-résonnantes avec celles de la R6G. Ce signal est montré sur la figure 107.

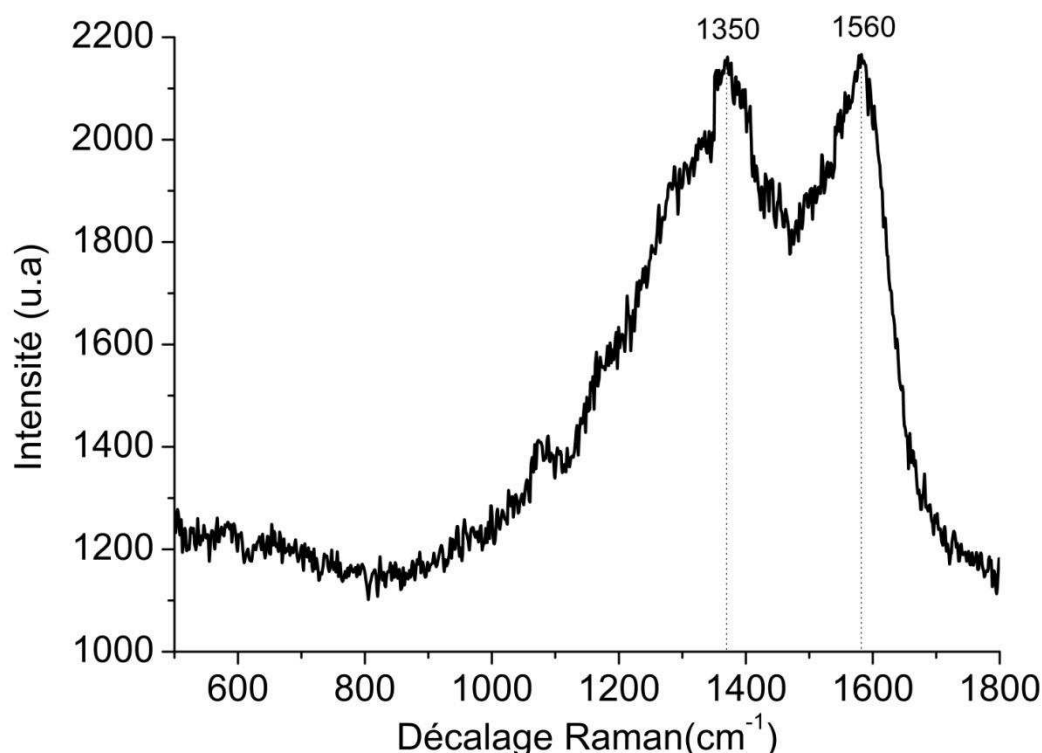


Figure 107 : signal Raman enregistré sur le verre irradié seul. L'origine du dédoublement observé entre 1200 et 1600 cm^{-1} n'a pas été trouvée durant cette thèse.

Plus précisément, ce signal est observé lorsque l'on excite les zones riches en nanoparticules, sans avoir trempé au préalable la lame de verre insolée dans une solution. Si son observation aussi bien sous excitation à 488 nm qu'à 633 nm confirme qu'il s'agit bien d'un signal Raman, son attribution reste beaucoup plus complexe. Le domaine de vibrations mis en jeu ($\sim 1200 - 1600 \text{ cm}^{-1}$) est caractéristique de composés carbonés, ce qui peut laisser place à de nombreuses spéculations car de nombreux composés peuvent être présents dans la salle où les spectres Raman ont été enregistrés. En revanche, la présence de ce signal devient gênante pour détecter la R6G faiblement concentrée car son intensité est telle qu'il vient masquer le signal Raman de la R6G.

En exploitant certains des résultats expérimentaux du chapitre 4, nous proposons ici quelques pistes à explorer pour déterminer l'origine de ce signal. Comme mentionné dans le paragraphe 1.2.2.1.4 du chapitre 4, la formation de nanoparticules de diamètre supérieur à 50 nm et concentrées n'est efficace que lorsqu'un minimum d'oxygène O_2 est présent dans l'atmosphère de la pièce. Nous n'avons pas observé de signal parasite lorsque l'échantillon est insolé dans une atmosphère d' O_2 pure, avec des pressions partielles de l'ordre de quelques dizaines de mbar. Ce résultat semble indiquer que la source de notre signal parasite est présente dans l'atmosphère pendant l'insolation. De plus, le verre est porté à très haute température pendant l'insolation, ce qui peut favoriser une réaction de combustion dans la zone insolée, dont l'un des produits pourrait être celui détecté à travers le signal parasite. Nous sommes bien conscients, à ce stade, du caractère très spéculatif de

cette hypothèse, de sorte que nous ne pouvons aller plus avant. Néanmoins, il nous semble fondamental d'expliquer avec honnêteté les limites de nos substrats SERS à l'heure actuelle en termes de seuils de détection. La présence de ce signal, qui ne pouvait être attendue au démarrage de cette thèse, est pour l'instant un frein au développement des substrats.

1.5 Effet SERS avec une autre molécule : l'Aspi-SH

Comme indiqué précédemment, nous avons testé également la détection d'une deuxième molécule, appelée « Aspi-SH » dont la formule chimique a également été donnée plus haut (figure 103b). Bien que le spectre Raman de l'Aspi-SH ne soit pas donné dans la littérature, nous avons obtenu un spectre relativement proche de celui de la rhodamine 6G, ce qui nous paraît cohérent puisque les deux molécules portent des groupes chimiques semblables (voir figure 108). La démarche est la même que lors de la détection de la rhodamine 6G, c'est-à-dire que nous avons d'abord mesuré l'effet SERS sur la partie du verre trempée mais non irradiée. Nous avons ensuite mesuré l'effet Raman sur les traits irradiés après traitement dans le colorant Aspi-SH (1.09×10^{-3} mol dans l'acétonitrile). Le résultat de cette expérience n'est pas présenté ici mais confirme bien le premier résultat obtenu sur la rhodamine 6G, c'est-à-dire, que les spectres Raman obtenus après immersion sont bien ceux des colorants, démontrant que ces derniers s'accrochent bien sur les nanoparticules que nous avons créées.

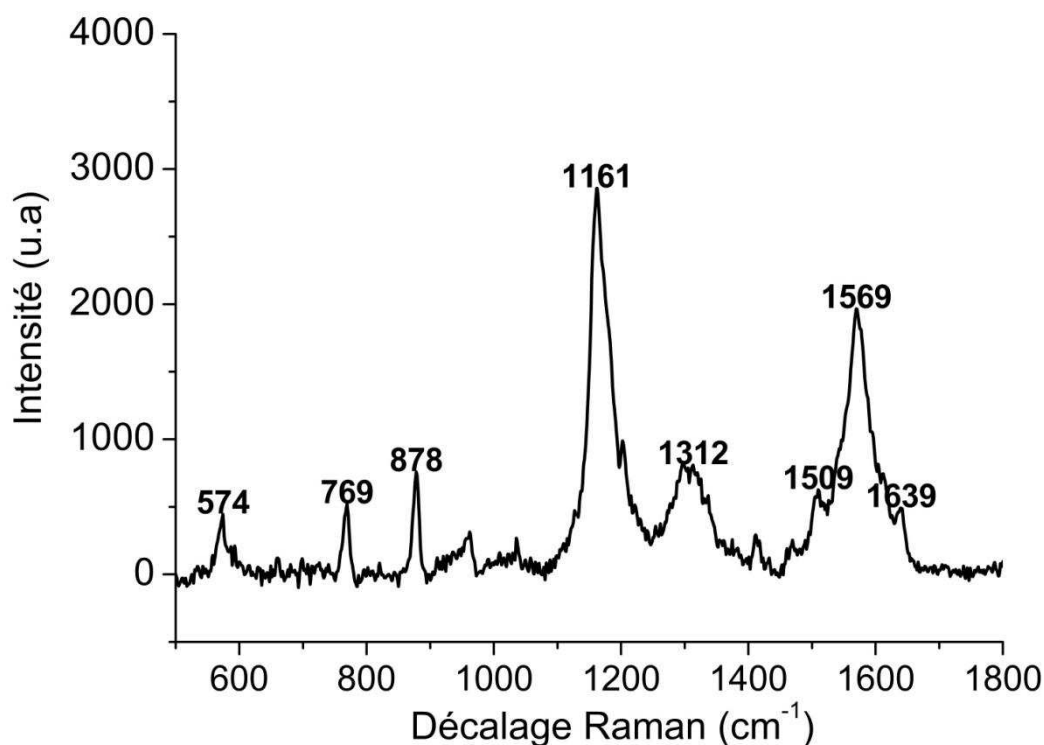


Figure 108: positions des pics Raman du colorant Aspi-SH adsorbée sur les nanoparticules que nous avons créées.

Un des intérêts apportés par l'utilisation de nanoparticules de métaux nobles est la possibilité de fonctionnaliser leur surface de façon quasi réversible ou non par des composés porteurs de groupes chimiques variés tels que des amines, des alcools, des acides ou des thiols. Les thiols sont le type de stabilisant le plus employé pour les nanoparticules de métaux nobles de différentes tailles du fait de la plus grande force de la liaison métal-S, cette dernière étant considérée comme quasi covalente,

cela rend cette liaison très stable par rapport à des composés aminés ou hydroxylés [129]. Il existe dans la littérature de nombreux exemples relatant l'échange de composés par d'autres en fonction des groupes chimiques présents [126, 129], soit à la surface de nanoparticules métalliques en suspension ou déposées sur des surfaces, soit sur des films d'or ou d'argent. Mais il n'existe à notre connaissance aucun exemple d'échanges de composés par d'autres sur des substrats tels que les nôtres.

La figure 109 montre avant tout la comparaison des spectres Raman obtenus pour chacune des deux molécules (les traits pointillés verticaux indiquent les pics présents dans les deux spectres à la fois).

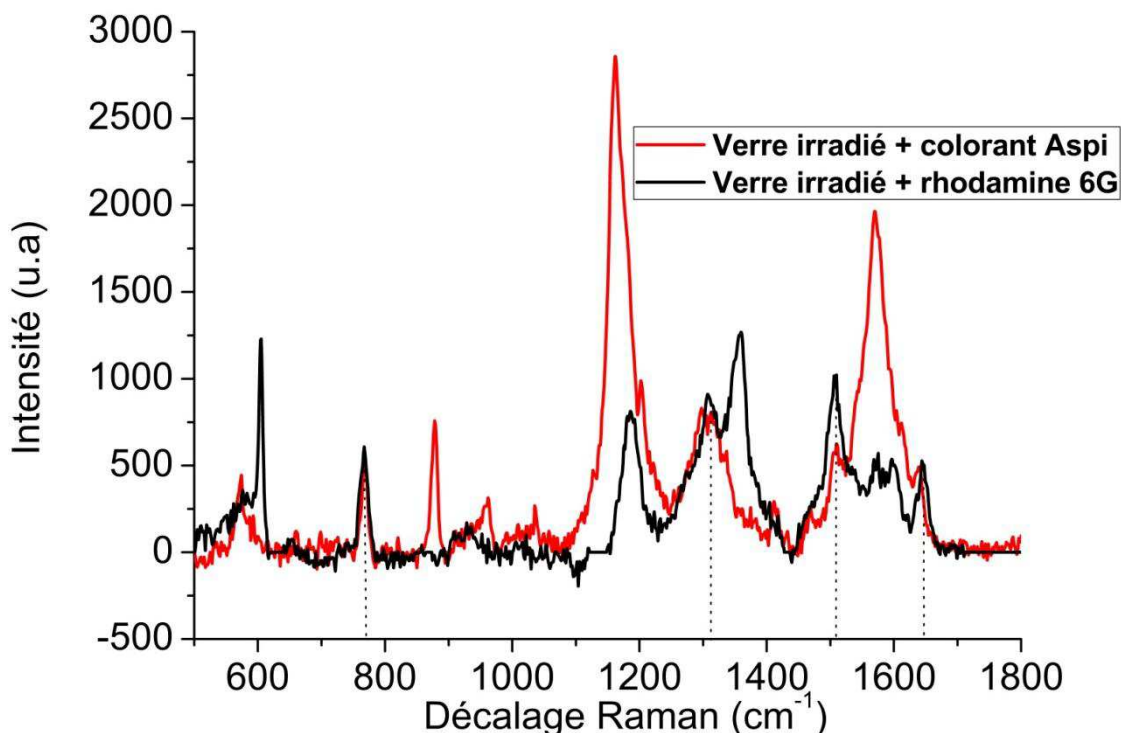


Figure 109 : comparaison entre les spectres Raman de la rhodamine R6G (courbe noire) et du colorant Aspi-SH (courbe rouge) adsorbés sur les nanoparticules d'argent créées. Les traits noirs verticaux indiquent les pics communs aux deux colorants.

Il paraît donc possible de remplacer la rhodamine 6G par le colorant Aspi-SH, ce que nous avons voulu vérifier en immergeant successivement un échantillon d'abord dans la rhodamine 6G, puis dans le colorant Aspi-SH; nous avons ensuite inversé la procédure de trempage. Pour mener à bien cette étude, nous avons irradié un long trait sur un substrat, que nous avons ensuite découpé en plusieurs parties pour éviter d'éventuelles inhomogénéités liées à l'utilisation de substrats différents et à des conditions d'insolation différentes. La figure 110 montre la comparaison des spectres enregistrés sur des substrats traités dans la rhodamine 6G seule (figure 110a), dans l'Aspi-SH seul (figure 110b), et successivement dans la rhodamine 6G puis dans l'Aspi-SH (figure 110c). On remarque que le spectre de la figure 110c est identique à celui de l'Aspi-SH seul, confirmant ainsi le remplacement de la R6G par l'Aspi-SH.

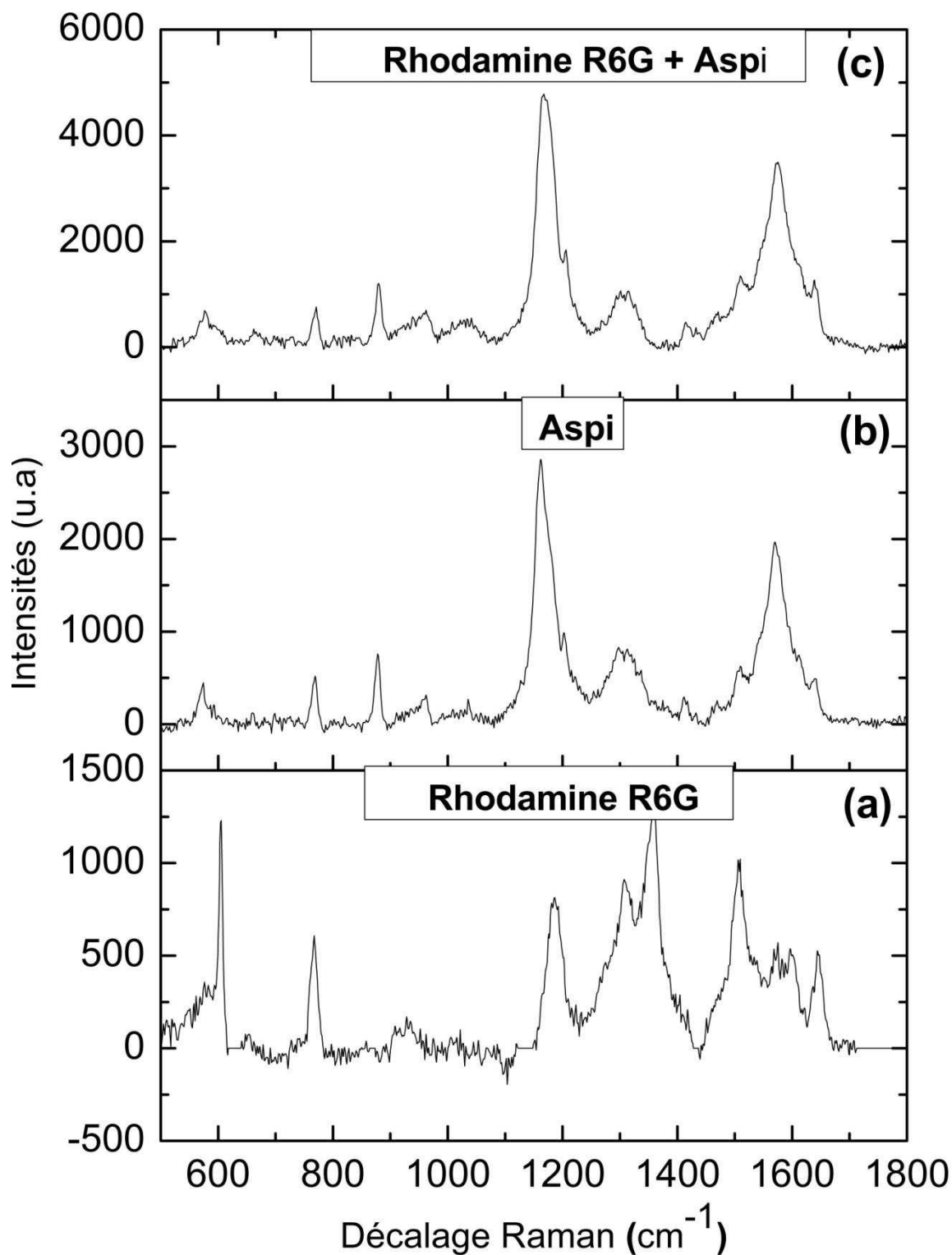


Figure 110 : (a) : détection de la Rhodamine R6G seule ; (b) : détection de l'Aspi-SH seule ; (c) : Mise en évidence du remplacement de la rhodamine par l'Aspi-SH.

Par contre, pour l'échantillon immergé successivement dans l'Aspi-SH puis dans la rhodamine 6G, le spectre Raman obtenu correspond à celui de l'Aspi-SH. Ces résultats montrent que l'Aspi-SH ne s'échange pas avec un composé non thiolé en restant fixé sur le substrat, mais qu'il peut prendre la place d'un composé non thiolé.

Nos substrats ont donc le même comportement que des nanoparticules en suspension ou des films de métaux nobles [22, 130] : les molécules s'échangent rapidement à la surface des nanoparticules sauf en ce qui concerne les composés thiolés, ces derniers restant fixés sur la surface. De ce fait, ces résultats montrent que nos substrats peuvent être potentiellement fonctionnalisés par des composés chimiques et biologiques notamment.

2. Organisation périodique des nanoparticules d'argent à la surface du verre

2.1 Analogie avec la formation de ripples

Nous nous sommes attachés dans le chapitre 4 à expliquer la croissance et l'organisation des nanoparticules situées au voisinage très proche de la surface du verre. Il est cependant évident que des nanoparticules sont formées dans la profondeur de la zone échangée (jusqu'à 6-8 μm sous la surface), du fait de la profondeur de pénétration du laser dans la matrice vitreuse, estimée à plusieurs dizaines de μm [116]. Nous allons montrer dans ce paragraphe que ces nanoparticules diffusent à la surface du verre et s'organisent régulièrement en lignes de nanoparticules (figure 111a).

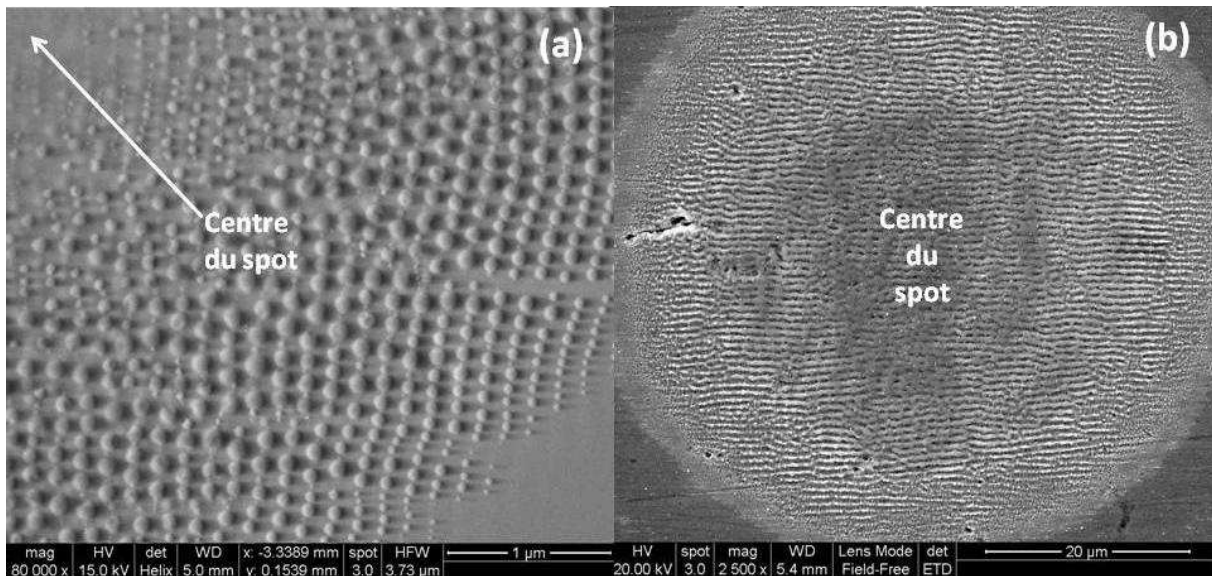


Figure 111 : (a) : ripples formées par des nanoparticules d'argent (résultat obtenu dans cette thèse) lors d'irradiation laser UV continue sur des verres échangés; (b) : Ripples (rides) formées par la texturation de surface causée par des impulsions laser femtosecondes sur une surface d'acier inoxydable [131].

Cette organisation régulière peut donc être vue comme la formation de ripples à la surface du verre et sera abordée comme telle dans ce chapitre. Les ripples (rides en français) sont des structures périodiques qui apparaissent sous forme de rides formées à la surface d'un solide et résultant généralement de l'interaction d'un faisceau laser, pulsé ou continu, avec le solide considéré (figure 111b). La formation de ripples a été observée à la surface de semi-conducteurs, de polymères, de métaux ou encore de diélectriques [132, 133, 134, 135]. La première observation de ripples induits

par une insolation laser a été rapportée par Birnbaum dans un semi-conducteur [136]. De très nombreuses études relatives à l'observation de ripples sont disponibles dans la littérature depuis les années 1960 jusqu'au début des années 1980. Une théorie communément admise, appelée théorie de Sipe *et al.*, a d'ailleurs émergé [137] et permet de prédire l'orientation des ripples par rapport à la polarisation du laser, ainsi que la période Λ des ripples. Le sujet a connu un renouveau au début des années 2000 avec l'utilisation d'impulsions lasers femtosecondes pour créer des ripples dont la période est parfois plus faible que la longueur d'onde laser [138]. L'interprétation des résultats expérimentaux observés avec un laser femtoseconde reste d'ailleurs débattue actuellement [138], le modèle de Sipe *et al.* ne pouvant expliquer certains d'entre eux.

Les résultats que nous détaillons et expliquons dans ce paragraphe diffèrent des ripples habituellement rapportés dans la littérature, dans le sens où ils consistent en des nanoparticules d'argent alignées et non pas des rides à la surface d'un matériau. Les figures 111a et 111b attestent de cette différence. Malgré cette différence, la théorie de Sipe *et al.* s'avère tout à fait adaptée pour décrire nos résultats expérimentaux, aussi bien en termes de périodes des ripples que d'orientation par rapport à la polarisation du laser. Dans les paragraphes qui suivent, nous allons donner quelques éléments nécessaires à la compréhension du modèle de Sipe, puis nous montrerons la bonne corrélation entre ce modèle et nos caractérisations expérimentales. Nous proposerons enfin un modèle physique pour expliquer l'alignement périodique des nanoparticules.

2.2 Présentation de la théorie de Sipe *et al.*

L'article référence de la théorie de Sipe *et al.* a été publié en 1983 [137] et, depuis lors, cette théorie est communément admise pour décrire la formation de ripples dans le cas d'irradiations avec un laser continu ou un laser pulsé avec des pulses de « longue durée », c'est-à-dire « non femtosecondes ».

L'une des toutes premières explications proposées pour la formation des ripples fut donnée en 1973 par Emmony *et al.* [139], qui ont observé des ripples en irradiant du germanium avec un laser pulsé émettant des impulsions de 80 ns à 10.6 μm (taux de répétition 1Hz). Un phénomène d'interférences entre le faisceau incident et le faisceau diffusé à la surface, entraînant une modulation périodique du champ laser, est supposé responsable de la formation des ripples. Cette explication fut à la base d'un premier modèle appelé « Surface Scattered Wave » [139] ou encore modèle classique.

Le modèle de Sipe *et al.* prend en considération l'interaction entre une onde électromagnétique et une surface rugueuse (à une échelle microscopique), et induit également l'excitation possible de polaritons. Cette théorie permet ainsi de prédire les vecteurs d'onde possibles des ripples \vec{k} (tel que $|\vec{k}| = (2\pi)/\Lambda$, avec Λ la période des ripples) en fonction des paramètres expérimentaux de l'insolation laser, à savoir :

- de l'angle d'incidence par rapport à la surface,

- de la direction de polarisation du vecteur d'onde du laser \vec{k}_L (avec $|\vec{k}_L| = (2\pi)/\lambda$, et λ la longueur d'onde du laser), qui possède une composante \vec{k}_i dans le plan de la surface (voir figure 112),
- des propriétés de la surface du matériau insolé (indice de réfraction et rugosité).

Il est important de noter que la rugosité de surface est décomposée en série de Fourier sur différentes fréquences spatiales, auxquelles correspondent différents vecteurs d'ondes \vec{k} . Une fréquence spatiale de la rugosité de surface (issue de cette décomposition), correspondant au vecteur d'onde \vec{k} , diffuse la lumière incidente sur les ondes de surface telles que :

$$\vec{k}_{\pm} = \vec{k}_i \pm \vec{k} \quad (57)$$

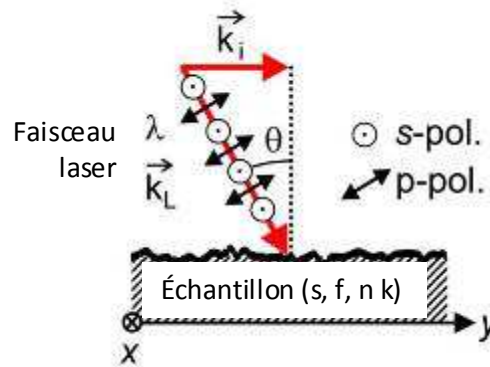


Figure 112 : géométrie et notation utilisées dans le modèle.

L'intensité $I(\vec{k})$ de la lumière dans la région de pré-surface, la « lisière » (qui sépare l'air du matériau massif), est due à l'interférence du champ incident avec le champ diffracté, et peut se mettre sous la forme:

$$I(\vec{k}) \propto \eta(\vec{k}, \vec{k}_i) * |b(\vec{k})| \quad (58)$$

avec $\eta(\vec{k}, \vec{k}_i)$ l'efficacité (scalaire) avec laquelle la rugosité de surface conduit à l'absorption inhomogène du laser et $b(\vec{k})$ représente l'amplitude de la rugosité de surface, fonction qui varie lentement dans le cas d'une rugosité de surface distribuée de façon homogène sur toutes les fréquences. $\eta(\vec{k}, \vec{k}_i)$ présente un pic étroit pour une valeur donnée de \vec{k} , qui permet de caractériser la période Λ des ripples.

L'estimation de la période des ripples et de leur orientation vis-à-vis de la direction de polarisation du laser via le modèle de Sipe nécessite de connaître les conditions d'insolation laser, en général connues, l'indice de réfraction, le coefficient d'extinction du matériau insolé (grandeurs mesurables expérimentalement) et la rugosité de surface du matériau irradié. Cette dernière grandeur n'est à priori pas connue, de sorte que les paramètres de rugosité les plus couramment utilisés dans la littérature sont en général conservés, quel que soit le matériau considéré [140]. La rugosité est caractérisée par deux paramètres s et f , qui sont respectivement le facteur de forme et le facteur de remplissage de la région « lisière ». Les valeurs les plus couramment utilisées sont $s = 0.4$ et $f = 0.1$, caractéristiques d'une rugosité de surface dues à des îlots sphériques, quand bien même cette

hypothèse n'est pas vérifiée expérimentalement. De façon générale, les résultats obtenus via le modèle de Sipe *et al.* ne varient que très peu avec les valeurs de s et f .

En définitive, l'estimation de la période des ripples et de leur orientation via le modèle de Sipe *et al.* nécessite évidemment de connaître les conditions expérimentales d'insolation laser et l'indice de réfraction (complexe) du matériau insolé. La période Λ des ripples s'exprime alors par la relation (59) :

$$\Lambda = \frac{\lambda}{n \pm \sin \theta} \quad (59)$$

avec λ la longueur d'onde du laser, n l'indice de réfraction du matériau insolé et θ l'angle d'incidence du faisceau laser par rapport à la normale à la surface du matériau insolé.

Notons enfin que si le modèle de Sipe *et al.* est encore largement utilisé dans la littérature, il ne permet pas toujours d'expliquer la formation de ripples formés par irradiation laser femtoseconde (fs), notamment leur périodicité inférieure à la longueur d'onde du laser, ainsi que la formation de ripples dans le cas d'un laser polarisé circulairement et la dépendance de la morphologie des ripples avec la dose d'énergie reçue [138].

La présentation de nos résultats va démarrer par les conditions d'insolation laser requises pour la formation des ripples puis nous confronterons nos résultats avec le modèle de Sipe *et al.*, ce qui nous permettra de valider l'appellation « ripples ». Nous proposerons enfin un modèle physico-chimique permettant d'expliquer l'organisation des nanoparticules d'argent à la surface du verre.

2.3 Formation des ripples

2.3.1 Influence de la durée d'insolation sur la formation des ripples

Nous avons observé la formation des ripples en insolant des « spots » en focalisant le laser à la surface du verre échangé, avec des durées d'insolation supérieures à 500 ms. Nous avons également observé que leur formation n'apparaît qu'avec des puissances laser « élevées ($> 100 \text{ mW}$) », c'est-à-dire permettant une augmentation de température importante dans la zone insolée (voir chapitre 4, paragraphe 1.2.4).

Les figures 113a et 113b montrent respectivement un cliché MEB du spot laser et un zoom sur la région dans laquelle les nanoparticules d'argent apparaissent, pour une durée d'insolation de 500 ms. Pour des temps d'exposition plus courts, l'alignement de nanoparticules d'argent n'a pas été observé. Les nanoparticules d'argent, de diamètre moyen 50 nm environ, sont alignées le long de « vagues » de longueur de l'ordre de 1 à 2 μm , et la période de l'alignement (distance entre les vagues) est de 160 nm environ. Pour cette durée d'insolation, l'alignement périodique de nanoparticules d'argent n'est observé qu'autour des deux pôles verticaux du spot laser (zones encadrées sur la figure 113a).

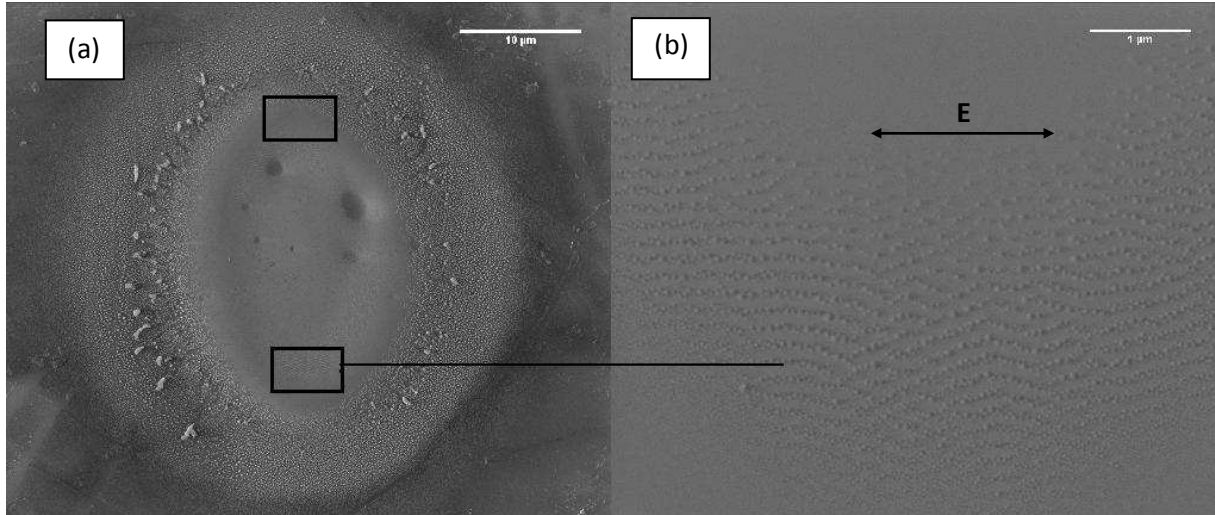


Figure 113 : (a) : image MEB du spot laser et de sa périphérie pour une durée d'insolation de 500 ms et une puissance de 100 mW ; (b) : zoom sur la région de formation des ripples .La direction de polarisation du laser est indiquée sur la figure 10b.

Lorsqu'on augmente la durée d'insolation jusqu'à 1s, les ripples se forment tout autour du spot laser (figure 114a) et leur organisation est observée sur une largeur de 2 μm environ. La taille moyenne des nanoparticules est cette fois de 80 nm, avec une faible distribution, et la période entre les lignes est également de 160 nm (figure 114b). L'organisation entre les nanoparticules semble également plus marquée, ce qui sera confirmé par l'analyse de la fonction d'autocorrélation de différentes images MEB montrant des nanoparticules régulièrement alignées, présentée dans le paragraphe 2.3.2.3. On peut remarquer sur la figure 114b que la taille des nanoparticules diminue lorsque l'on s'éloigne du centre de la zone dans laquelle les ripples sont présents (zone cerclée sur la figure 114a). Cette observation sera abordée et expliquée dans le paragraphe 2.3.3.

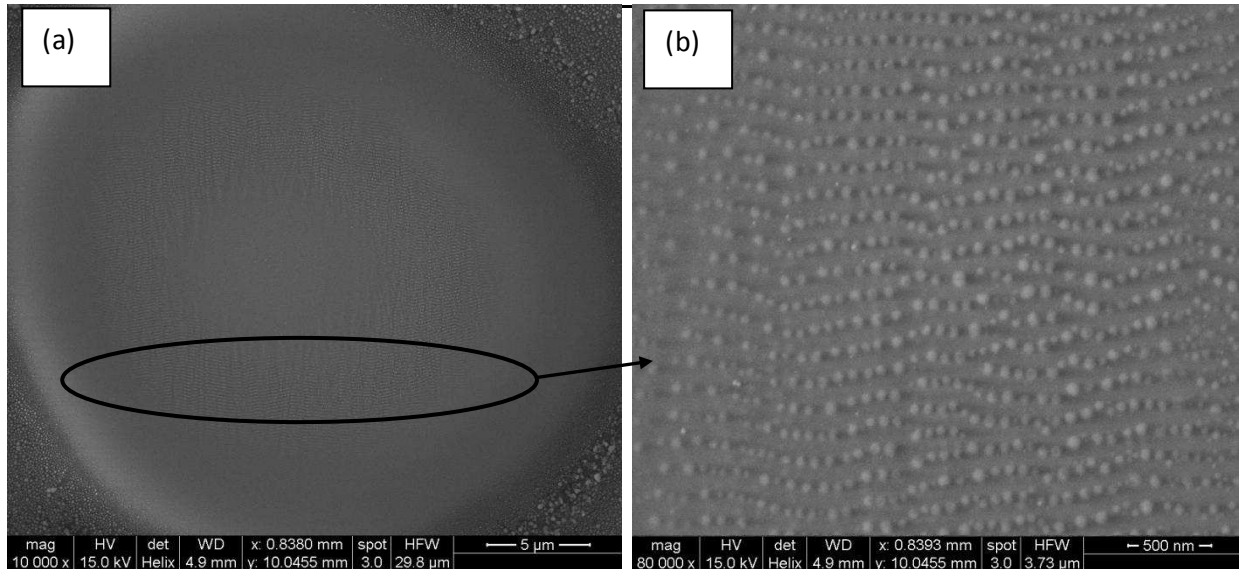


Figure 114 : (a) : image MEB du spot laser et de sa périphérie pour une durée d'insolation de 1s ; (b) : zoom sur la région de formation des ripples.

Lorsque le temps d'insolation atteint 5s, les ripples apparaissent encore plus marqués, tout autour du spot laser (figure 115a), alors que l'alignement des nanoparticules est conservé sur plusieurs μm

(figure 115b). Par ailleurs, la périodicité de l'arrangement entre nanoparticules n'est absolument pas modifiée (160 nm).

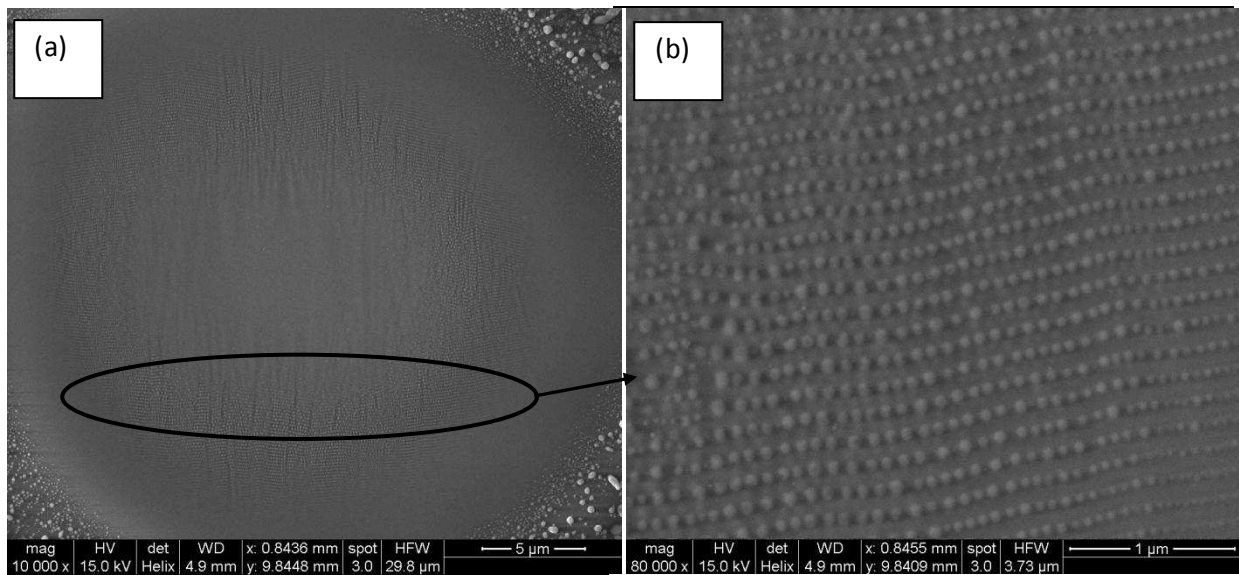


Figure 115 : (a) : image MEB du spot laser et de sa périphérie pour une durée d'insolation de 5 s ; (b) : zoom sur la région de formation des ripples.

Enfin, pour une durée d'insolation de 10 s, la formation des ripples se fait sur une largeur de 5 μm environ et, une nouvelle fois, l'alignement est bien conservé, sans changement de la période (figure 116).

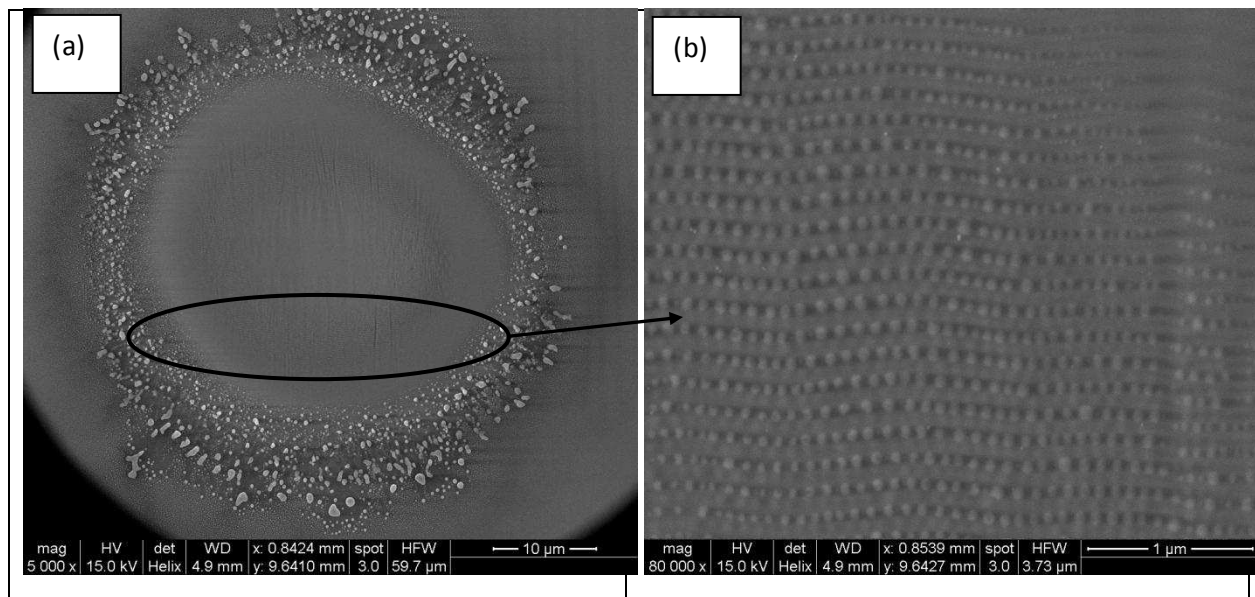


Figure 116 : (a) : image MEB du spot laser et de sa périphérie pour une durée d'insolation de 10s ; (b) : zoom sur la région de formation des ripples.

Pour des temps d'insolation supérieurs à 10 s, l'alignement périodique est conservé mais la surface du verre est globalement très dégradée. Ce comportement est attribué à une augmentation de température photoinduite très importante, qui conduit à une température trop élevée pour conserver une surface non endommagée.

Les principales conclusions de ces différentes analyses MEB sont donc :

- la période des ripples reste égale à 160 nm, quelle que soit la durée d'insolation,
- que le diamètre des nanoparticules d'argent alignées est égal à 80 nm pour des durées d'insolation supérieures à 500 ms. Néanmoins, de plus petites nanoparticules alignées se forment sur le bord de l'anneau (entourant le spot laser) dans lequel se forment les ripples,
- la largeur de cet anneau augmente avec la durée d'insolation.

Ces conclusions nous serviront pour proposer un mécanisme permettant d'expliquer la formation des ripples sous insolation (cf. paragraphe 2.3.4)

2.3.2 Caractérisation des ripples

La mise en évidence de la formation de ripples apparaît très clairement par MEB, comme montré dans le paragraphe précédent, mais n'est pas suffisante pour les caractériser complètement. Dans les paragraphes qui suivent, nous allons caractériser les ripples par microscopie optique et spectroscopie d'absorption, afin de confirmer que les nanoparticules organisées périodiquement sont bien des nanoparticules d'argent. Nous utiliserons ensuite l'AFM pour mettre en évidence que les ripples présentent également une variation topologique très faible, que les nanoparticules alignées ne sont pas « sur » la surface du verre mais plutôt enterrées dans le verre.

2.3.2.1 Caractérisation par microscopie optique et spectroscopie d'absorption

Jusqu'à présent, nous avons supposé que les nanoparticules alignées étaient bel et bien des nanoparticules d'argent, sans toutefois le valider expérimentalement. Pour ce faire, nous avons tout d'abord observé les ripples par microscopie optique en réflexion (figure 117), en comparant avec les images MEB correspondantes. Le spot choisi pour observation a été irradié avec une durée d'insolation de 20 s et une puissance de 140 mW, de manière à induire une forte concentration de nanoparticules d'argent, observable par microscopie optique en réflexion. La correspondance entre la zone de formation des ripples et la zone fortement réfléchissante apparaît clairement (intérieur des deux ellipses blanches dans les deux figures). La zone de formation des ripples présente donc une forte réflectivité, probablement due à la présence de nanoparticules d'argent (organisées périodiquement) suffisamment concentrée pour augmenter significativement le coefficient de réflexion du verre irradié.

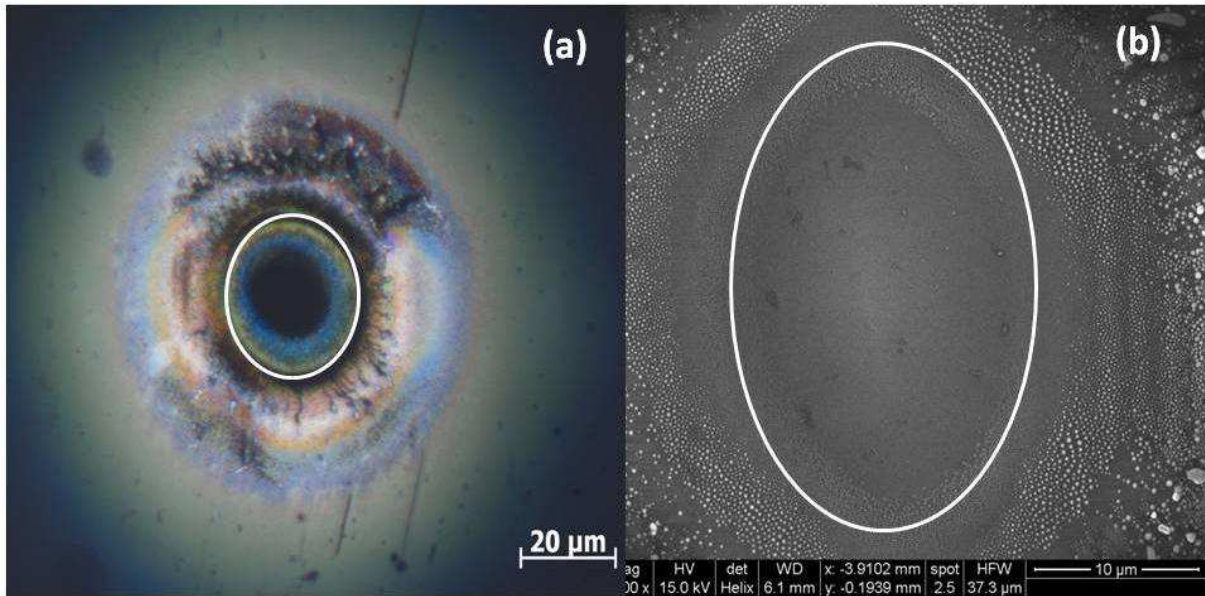


Figure 117 : (a) : image du spot laser par microscopie optique en réflexion (b) : même spot observé par MEB (spot insolé pendant 20s, $P_{LASER} = 140$ mW).

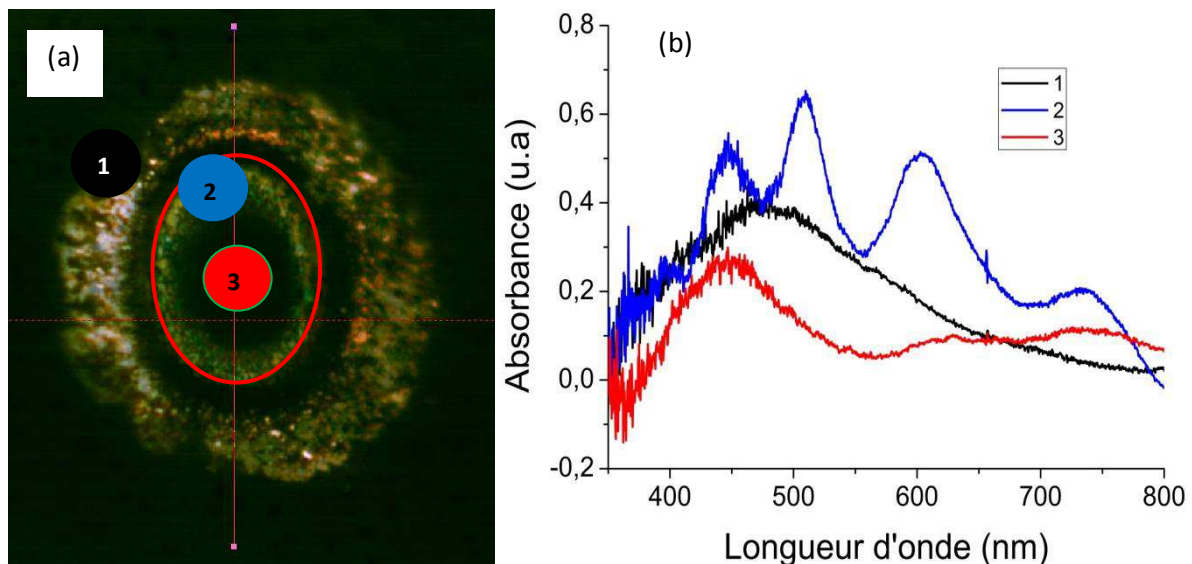


Figure 118 : (a) : image du spot laser par microscopie optique en réflexion ; (b) : spectres d'absorption des zones 1, 2 et 3 indiquées sur la Figure 118a ; (spot insolé pendant 20s, $P_{LASER} = 140$ mW).

Afin de confirmer l'hypothèse de nanoparticules d'argent, nous avons ensuite mesuré l'absorption dans différentes zones de la zone modifiée par l'insolation (figure 118a et figure 118b). La zone de formation des ripples correspond à la zone n°2 sur la figure 118a. Il faut rappeler que la résolution spatiale de notre mode de mesure d'absorption avec le spectromètre Aramis (12.5 µm) ne permet pas d'étudier séparément les trois zones indiquées sur la figure 118a. Le spectre d'absorption correspondant à la zone 2 présente quatre bandes d'absorption distinctes centrées autour de 450 nm, 510 nm, 600 nm et 730 nm. La position spectrale de la première bande coïncide avec la résonance plasmon des nanoparticules d'argent. La présence de quatre bandes d'absorption distinctes dans la zone de formation des ripples peut être due à la structuration périodique des

nanoparticules d'argent dans cette zone mais cette attribution reste pour l'instant spéculative. La modélisation de la résonance plasmon des nanoparticules d'argent organisées périodiquement va être entreprise très prochainement afin de valider ou non cette hypothèse [27]. Elle n'a malheureusement pas pu être entreprise avant la rédaction de ce manuscrit.

Cette étude nous a néanmoins permis de renforcer une des hypothèses de départ, à savoir que les nanoparticules organisées périodiquement sont des nanoparticules d'argent.

2.3.2.2 Caractérisation par AFM

A ce stade de notre étude, la question reste entière quant à savoir si le contraste observé par MEB entre les « lignes » contenant les nanoparticules d'argent alignées et les régions vierges de nanoparticules, peut provenir d'une différence de composition dans ces deux types de régions ou d'une variation topologique entre ces deux régions. Par conséquent, l'analyse MEB ne permet pas, à elle seule, d'apprécier correctement la topographie de la zone de formation des ripples. Nous avons donc examiné cette zone par microscopie AFM pour en apprécier la topologie, comme le montrent les figures 119a et 119b. La figure 119a montre une image AFM de la zone contenant les ripples, correspondant aux images MEB de la figure 115 : on y voit très clairement les « lignes » des ripples. La figure 119b montre une image 3D de la même zone, reconstruite d'après la figure 119a.

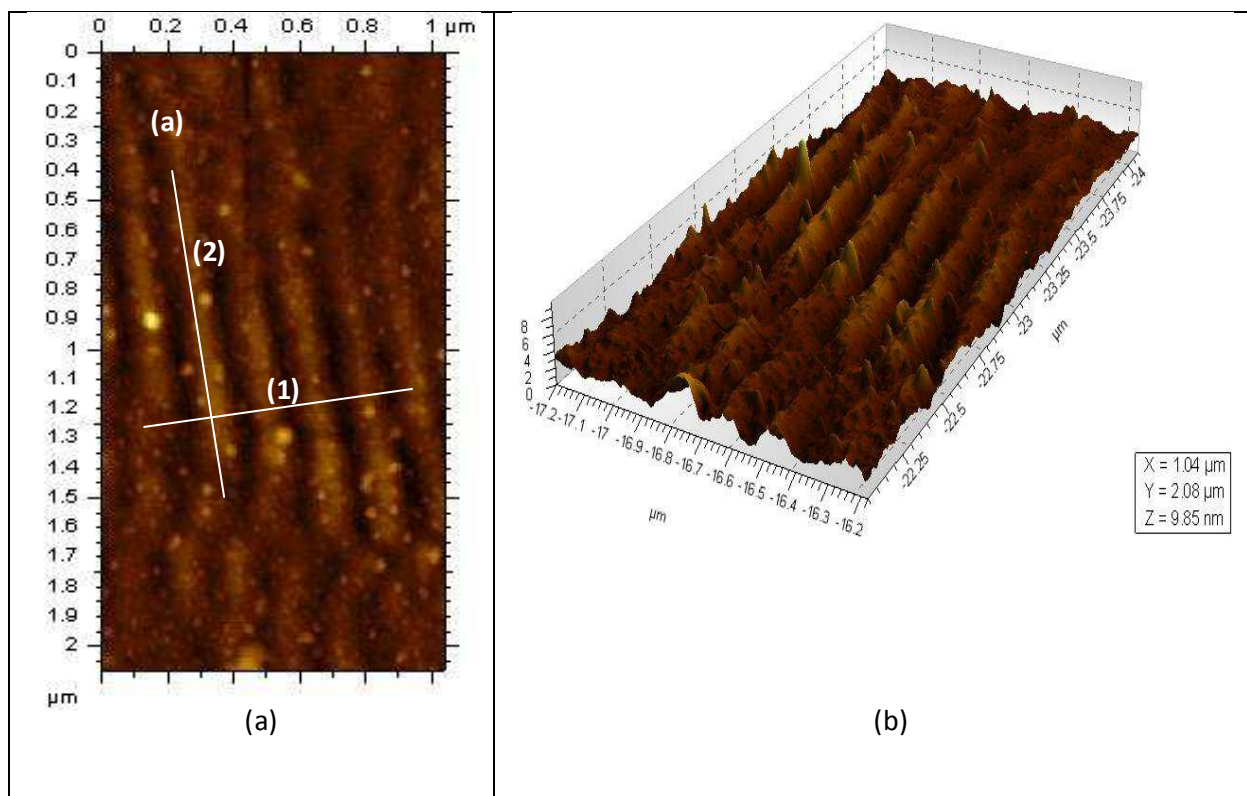


Figure 119 : (a) image AFM des ripples ; (b) : image 3D reconstruite d'après (a).

La période des ripples mesurée d'après la figure 119a est estimée à 162 nm environ, en très bon accord avec celle estimée d'après les images MEB (figure 120). En revanche, la mesure de la hauteur des ripples (figure 121) est rendue délicate du fait de la pente sur laquelle se superposent les ripples (visible sur la figure 120). Cette pente est due aux gouttelettes de verre liquide solidifiées formées

dès l'arrêt de l'irradiation laser (voir chapitre 4). Par conséquent, les ripples se forment entre le sommet et la base des gouttelettes ce qui corrobore les observations faites par microscopie optique (paragraphe 2.3.2.1). La pente n'apparaît pas sur la figure 119b, car elle a été corrigée par le logiciel couplé à l'AFM pour mieux apprécier la régularité des ripples. L'image AFM « 3D » non corrigée de la figure 122 montre clairement la pente due à la gouttelette.

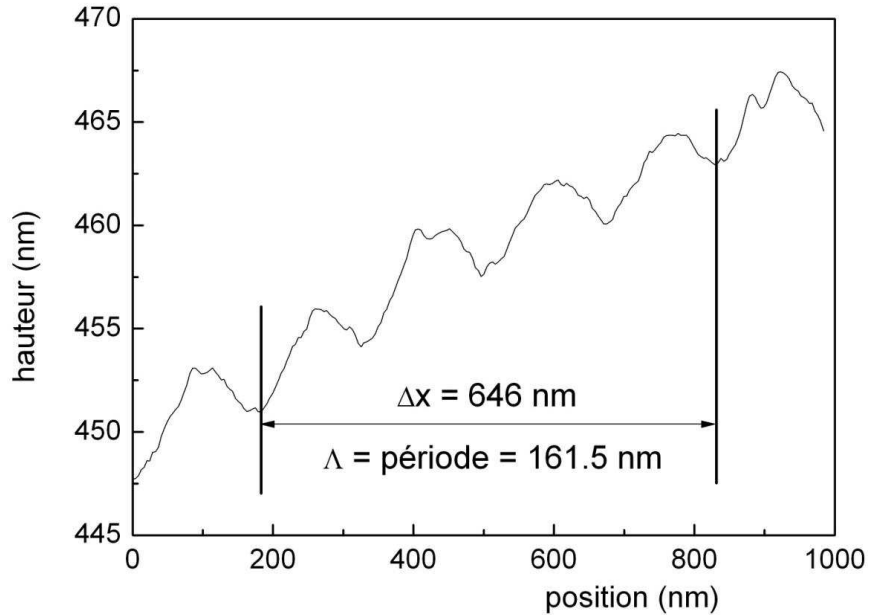


Figure 120 : profil AFM des ripples, mesuré d'après la Figure 119, dans la direction (1). La période moyenne est de 161.5 nm.

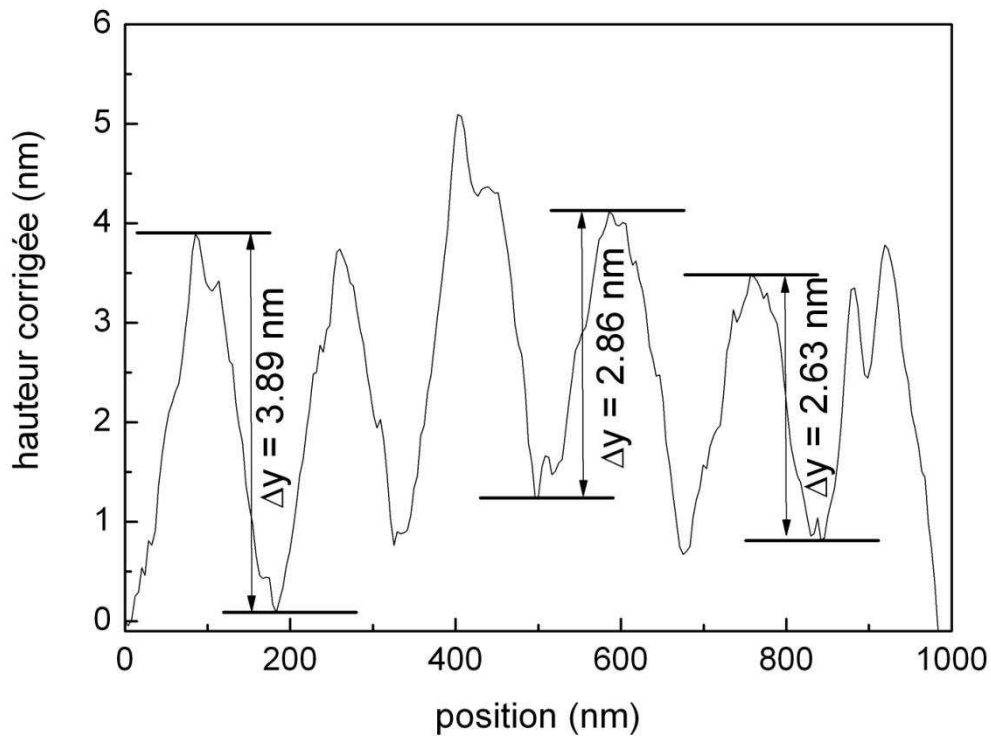


Figure 121 : profil AFM corrigé des ripples, mesuré d'après la Figure 119. La hauteur mesurée est de 2 à 4 nm typiquement.

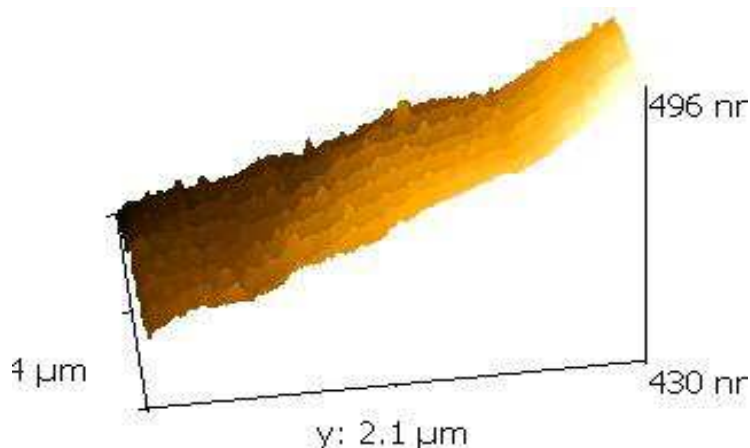


Figure 122 : image 3D des ripples non corrigée. On y voit clairement la pente due à la formation d'une gouttelette solidifiée.

Les ripples apparaissent sous forme de lignes continues périodiquement espacées (162 nm) dans les images AFM (figure 119 à figure 122) au contraire des images MEB (figure 113 à figure 116) qui montrent des nanoparticules d'argent isolées alignées le long des mêmes lignes. La distance entre nanoparticules d'une même ligne est assez délicate à mesurer précisément mais il est possible d'obtenir un profil en niveaux de gris le long d'une ligne de nanoparticules avec le logiciel ImageJ (figure 113). La distance moyenne bord à bord entre nanoparticules est de l'ordre de 20 nm et le profil montre bien la périodicité (≈ 30 -40 nm).

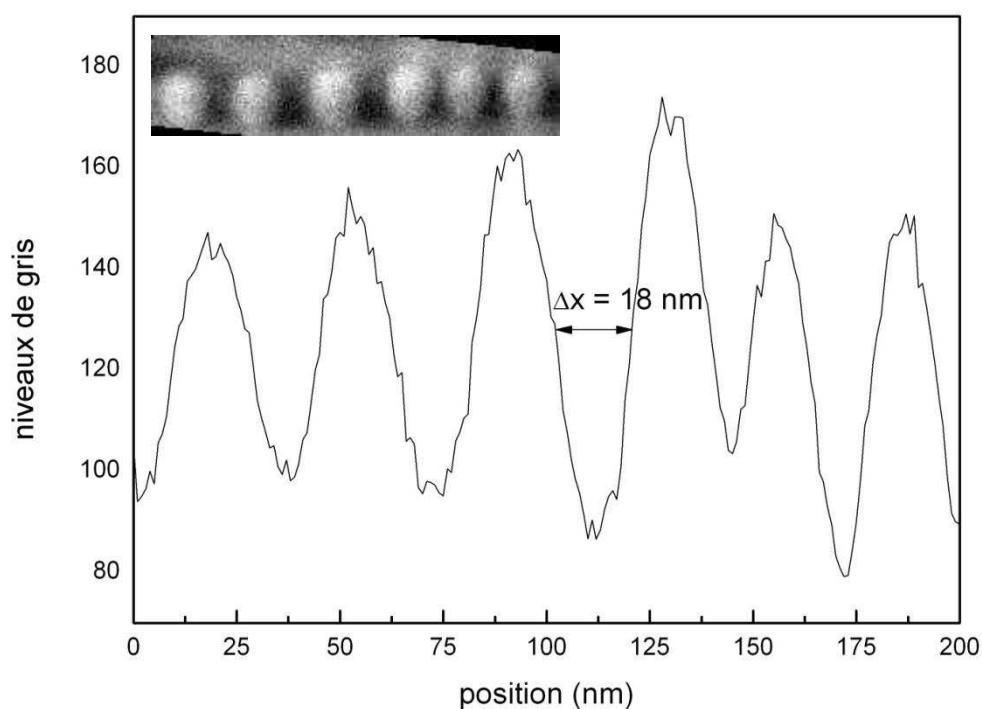


Figure 123 : profil en niveaux de gris le long d'une ligne de nanoparticules. On distingue clairement une périodicité de 30 nm environ et une distance (bord à bord) entre nanoparticules de 20 nm environ. L'image insérée montre la zone sur laquelle s'est faite l'analyse.

Le diamètre moyen de ces nanoparticules étant de 80 nm environ, la résolution latérale de l'AFM, de l'ordre de quelques nanomètres, devrait permettre de les résoudre sur les images AFM. La résolution

latérale d'un AFM dépend des paramètres de scan, de la courbure de la pointe utilisée et de la résolution «en z» de l'AFM.

Théoriquement, la résolution latérale d'un AFM est donnée par la relation (60) [141] :

$$d \approx \sqrt{(2 * (R + r) * \Delta z)} \quad (60)$$

Avec : R le rayon de courbure de la pointe AFM ($\cong 30$ nm), r le rayon des nanoparticules d'argent alignées ($\cong 40$ nm) et Δz la résolution en z de l'AFM ($\cong 0.1$ nm). Ce qui donne dans notre cas une résolution latérale de 3 à 4 nm, typique de l'ordre de grandeur mentionné dans les documentations techniques de différents AFM. Par conséquent, les nanoparticules d'argent alignées devraient « ressortir » individuellement dans l'image AFM. Leur absence s'explique par la très faible variation de hauteur d'une particule à l'autre le long d'une ligne : un profil AFM tracé le long d'une ligne (voir figure 119a, direction (2)), ne révèle aucune structuration et donc aucune nanoparticule n'est résolue dans l'image correspondante. Illustrons cette limitation de l'AFM quand la variation de hauteur n'est pas suffisante par un contre-exemple tiré de la littérature. La figure 124 montre l'image AFM de particules d'or déposées sur une surface, de diamètre 80 nm et espacées de 10 nm environ. L'image AFM et les profils sont extraits de [142]. Ces dimensions caractéristiques sont par conséquent tout à fait comparables à celles de nos nanoparticules d'argent.

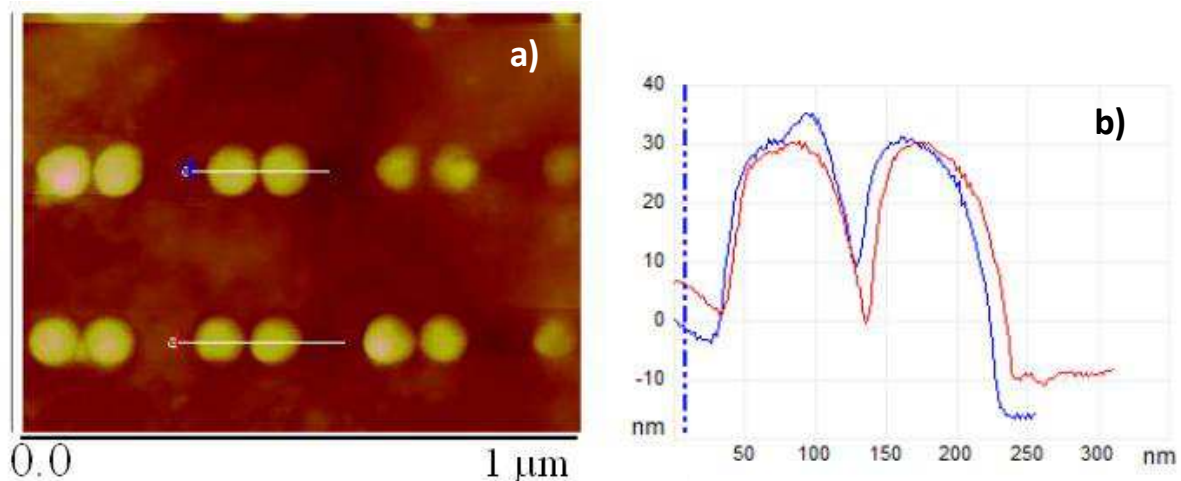


Figure 124 : image AFM de nanoparticules d'or (diamètre 80 nm, séparées de 10 nm environ). Profil de la pointe AFM correspondant.

Les nanoparticules sont résolues sur l'image AFM, tandis que le profil montre une variation de hauteur de 30 nm. Il apparaît évident que si la variation de hauteur est réduite à 2-3 nm, le profil mesuré sera quasiment plat et, par conséquent, les deux nanoparticules ne seront plus résolues sur l'image AFM.

La très faible variation de hauteur d'une nanoparticule à la suivante le long d'une ligne s'explique par leur enterrement sous la surface du verre : l'espace entre les nanoparticules d'une même ligne est rempli de verre fondu puis solidifié lors de la formation des gouttelettes. La figure 125 illustre schématiquement cette répartition dans le verre fondu.

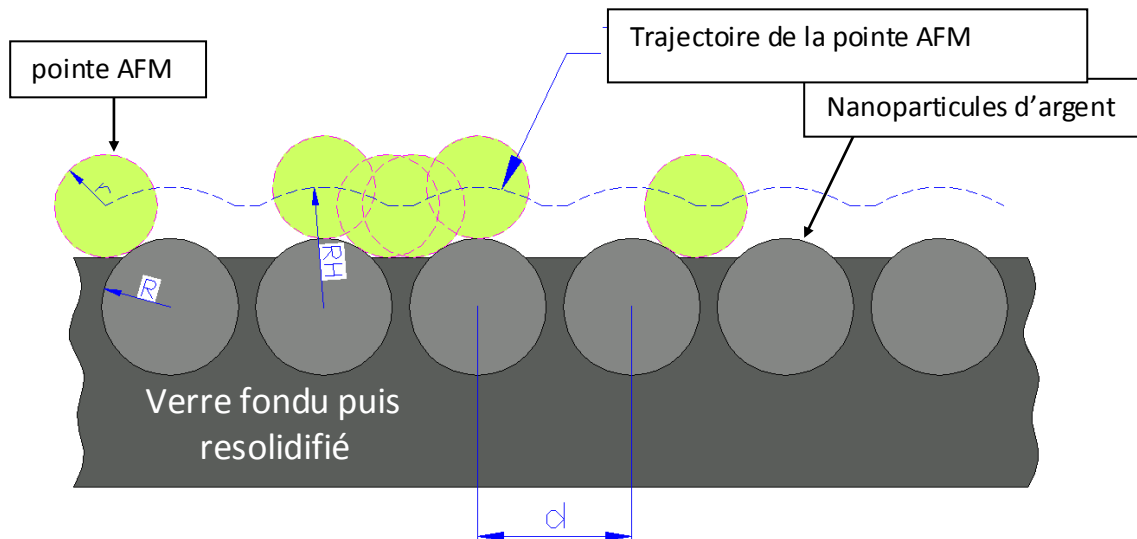


Figure 125 : représentation schématique de l'enterrage des nanoparticules d'argent dans le verre. Le trait en pointillé symbolise le trajet de la pointe AFM. Les nanoparticules ont un rayon R de 80 nm et la pointe AFM un rayon r de 30 nm.

Il faut noter que l'enterrement des nanoparticules contribue également à la faible variation de hauteur d'une ligne à l'autre, devant le diamètre des nanoparticules, comme le montrent les profils des figures 20 et 121.

L'analyse AFM nous a donc permis de confirmer la période des ripples (162 nm) et de conclure quant à leur enterrement partiel sous la surface du verre. Les résultats et analyses obtenus sont en très bon accord avec ceux obtenus par MEB.

A ce stade de notre étude, nous avons caractérisé les ripples, en termes de taille de nanoparticules et de périodicité, par différentes techniques complémentaires. Nous allons maintenant aborder l'étendue spatiale des ripples et la qualité de leur périodicité. Cette dernière grandeur est appréciée de façon assez subjective à travers les clichés MEB et AFM, si bien que nous avons choisi d'utiliser la fonction radiale d'autocorrélation pour mieux l'apprécier.

2.3.2.3 Qualité de la périodicité des ripples : utilisation de la fonction d'autocorrélation

Nous avons montré précédemment que la taille des nanoparticules alignées croît lorsqu'on augmente le temps d'insolation avec, toutefois, une saturation assez rapide du diamètre moyen autour de 80 nm. Simultanément, nous avons observé une amélioration de la qualité de l'alignement. La fonction d'autocorrélation « moyennée radialement » (« radially averaged autocorrelation function » en anglais) d'une image MEB permet de mieux quantifier la périodicité et son étendue spatiale [143]. Cette fonction, notée $R(r)$, est calculée à partir de l'autocorrélation des pixels d'une image MEB binaire en fonction de la distance radiale r . Pour ce faire, nous avons utilisé le logiciel libre ImageJ [144]. De façon générale, les oscillations périodiques dans la courbe représentative de $R(r)$ sont caractéristiques d'un ordre à plus ou moins longue distance (dépendant de la période) tandis que le premier minimum de $R(r)$ indique le diamètre moyen des nanoparticules.

La figure 126 montre le résultat calculé à partir des images MEB des figure 13b et 115b relatives respectivement à des spots insolés pendant 500 ms et 5 s. Plus précisément, nous avons isolé dans ces images la zone contenant les ripples, à partir de laquelle $R(r)$ a été calculée.

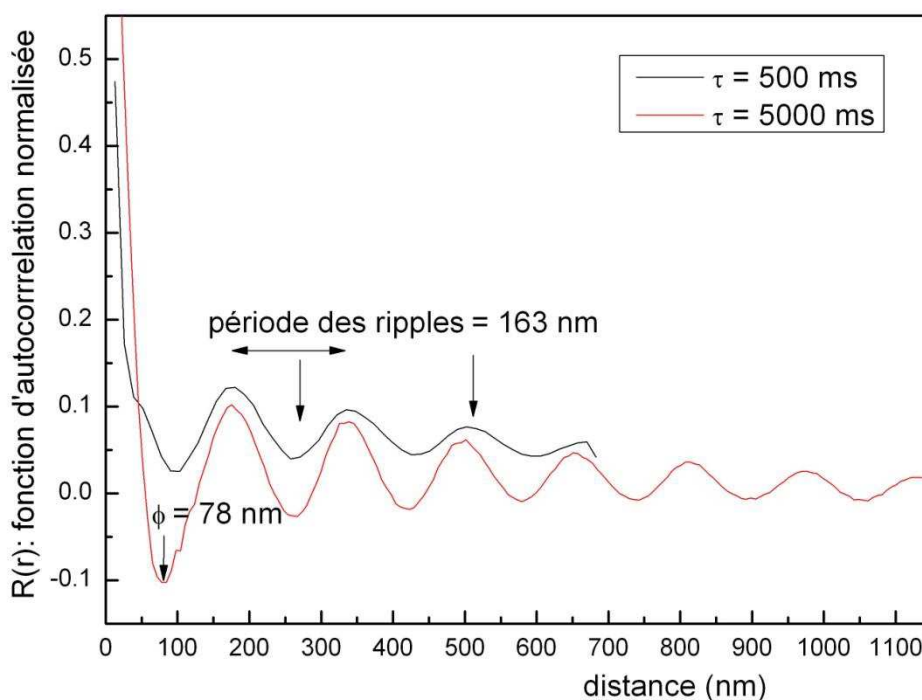


Figure 126 : fonction d'autocorrélation moyennée radialement calculée à partir des images Figure 113b ($\tau = 500$ ms) et Figure 115b ($\tau = 5$ s).

La période des oscillations de $R(r)$ est estimée à 163 nm, en très bon accord avec les valeurs déduites des images MEB et AFM. Le premier minimum de la fonction donne le diamètre moyen des nanoparticules alignées, soit 78 nm, valeur qui correspond une nouvelle fois à celle mesurée précédemment par MEB. L'amplitude des oscillations, ainsi que leur nombre, sont supérieurs pour la courbe relative à la durée d'insolation la plus longue : ceci traduit à la fois une régularité plus grande dans l'alignement des nanoparticules d'argent et aussi un ordre à plus grande distance.

En examinant en détail la courbe représentative de $R(r)$ pour la durée d'insolation la plus courte, on peut constater que le calcul de $R(r)$ « s'arrête » pour une distance supérieure à 700 nm environ, car l'étendue spatiale des ripples n'excède pas cette longueur. Le premier minimum de $R(r)$ est assez mal défini de sorte que le diamètre moyen des nanoparticules alignées varie entre 30 et 80 nm. Cette dispersion dans le diamètre se retrouve dans l'image MEB correspondante (figure 113b). Il faut noter également que les ripples apparaissent quelque peu « chaotiques » dans l'image MEB de la figure 113b. Malgré ce caractère chaotique, la courbe représentative de $R(r)$ conserve une périodicité évidente. Ces observations mettent en évidence toute la pertinence du calcul de $R(r)$ pour caractériser des ripples, même de « qualité moyenne ». On constate enfin que pour la durée d'insolation la plus longue, l'ordre est préservé sur une distance supérieure au micromètre avec une très bonne régularité.

L'utilisation de la fonction d'autocorrélation moyennée radialement s'avère donc très pertinente pour valider les constatations expérimentales et permet de donner un caractère moins spéculatif et

subjectif que les seules analyses visuelles des images MEB et AFM. Il faut signaler que nos images MEB présentent une double périodicité, celles des ripples (160 nm perpendiculairement aux lignes) et celles entre nanoparticules sur une même ligne (30 nm environ, voir figure 121). La fonction d'autocorrélation ne montre qu'une période, la plus grande, l'autre étant probablement noyée dans le signal et ne ressortant pas.

Pour continuer dans cette voie, c'est-à-dire supporter cette étude expérimental par une approche théorique, nous allons maintenant confronter nos résultats expérimentaux avec le modèle de Sipe *et al.*, présenté dans le paragraphe 2.2.

2.3.3 Confrontation avec le modèle de Sipe *et al.*

L'idée d'utiliser le modèle de Sipe *et al.* est venue de façon « évidente » pour nous, puisque ce modèle prévoit, en incidence normale (ce qui est notre cas) une période Λ des ripples donnée par : $\Lambda = \lambda_{\text{laser}}/n$ avec n l'indice de réfraction du matériau insolé. En prenant $n \cong 1.5$, on obtient $\Lambda = 244/1.5 = 162$ nm, valeur identique à la valeur expérimentale reportée précédemment et déduite des analyses MEB, AFM et de l'utilisation de la fonction d'autocorrélation.

La modèle de Sipe nécessite de connaître « uniquement » l'indice de réfraction du verre, exprimé de façon complexe. Nous avons choisi un indice réel moyen de 1.5 pour notre verre échangé. Cette valeur n'est pas rigoureusement identique à celles mesurées par M-Lines qui correspondent à l'indice de surface. Comme le faisceau laser pénètre sur plusieurs micromètres dans l'épaisseur de la zone échangée, dans laquelle l'indice réel n'est pas constant du fait du profil de concentration en ions Ag^+ (voir chapitre 4, paragraphe 1.1), nous avons par conséquent choisi une valeur approchée pour l'indice réel, dont l'influence sur la valeur de Λ n'est pas très importante : lorsque l'on fait varier n de 1.51 à 1.52, Λ varie de 161.5 à 160 nm soit une variation relative de 1% environ. L'incertitude sur la valeur mesurée de Λ est au moins du même ordre de grandeur, qu'elle soit déterminée par MEB, AFM ou par la fonction d'autocorrélation.

Il nous faut aussi connaître la partie imaginaire k de l'indice, c'est-à-dire celle correspondant essentiellement à l'absorption du verre à 244 nm. Comme mentionné dans le chapitre 4, paragraphe 1.2.4, la détermination expérimentale de l'absorbance du verre à 244 nm n'a pas été possible, de sorte que nous avons choisi, là encore, une valeur approchée de k . Après polissage d'une lame échangée jusqu'à une épaisseur e de 135 μm , nous avons pu mesurer la densité optique (D.O. ou absorbance) de façon correcte ($\cong 3.5$) jusqu'à une longueur d'onde minimale de 283 nm. En dessous de 283 nm, la D.O. devient trop grande pour être mesurée. En supposant une variation exponentielle de la D.O. avec la longueur d'onde (loi de Beer-Lambert), nous avons déduit une D.O. de 4 à 244 nm. Le coefficient d'absorption α du verre est alors donné par $\alpha = -1/135 * \ln(10^{-\text{D.O.}}) = 0.0682 \mu\text{m}^{-1}$. La partie imaginaire de l'indice de réfraction k se déduit de α par la relation : $k = \alpha * \lambda / 4\pi = 0.0682 * 0.244 / 4\pi \cong 0.00132$.

Nous obtenons finalement $n_{\text{verre}} = 1.51 + 0.00132i$, valeur « introduite » dans le modèle de Sipe *et al.* Il faut noter ici que les calculs ont tous été effectués par Jean-Philippe Colombier, maître de

conférences au laboratoire H. Curien, qui travaille sur les ripples formés dans différents matériaux, sous différentes conditions d'insolation.

La figure 127 montre l'orientation des axes dans la région « lisière » mentionnée dans le paragraphe 2.2.

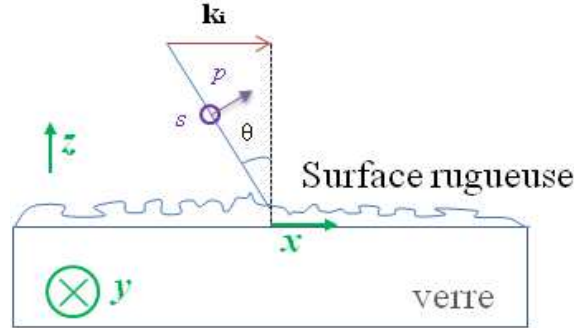


Figure 127 : représentation schématique de la région « lisière » (voir paragraphe 2.2 dans ce chapitre) utilisée dans le modèle de Sipe et al.

La Figure 128 montre les résultats du calcul du facteur d'efficacité η avec le modèle de Sipe et al. On distingue très clairement un pic dans la courbe correspondant à la direction y dans le plan de la surface de l'échantillon, qui indique que des ripples doivent se former dans la direction y , c'est-à-dire parallèles à la direction de polarisation du laser. Le pic dans la courbe de η est assez large ce qui traduit le fait que les ripples ne comportent pas une fréquence unique mais une gamme de fréquences « excitables ».

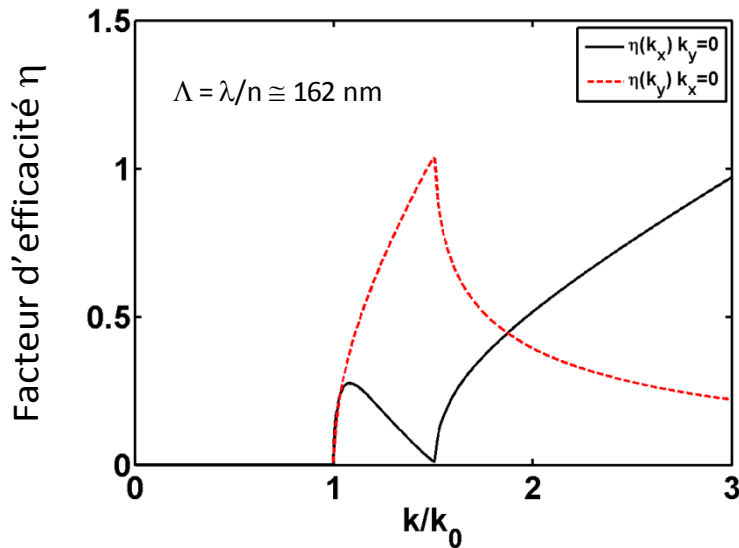


Figure 128 : facteur d'efficacité η calculé en polarisation p , comme dans le cas de nos expériences d'insolation. L'orientation des axes est rappelée sur la Figure 129. L'axe des abscisses représente le vecteur d'onde des ripples, normalisé par le vecteur d'onde du laser. Les directions x et y sont celles précisées sur la Figure 129.

La figure 129 présente une carte 2D de η en fonction des vecteurs d'onde normalisés des ripples, dans les directions x et y . Les valeurs de η sont codées en niveau de gris comme indiqué sur l'échelle à gauche de l'image. On voit clairement que des ripples se forment parallèlement à la polarisation du laser, de part et d'autre de l'origine des fréquences. Ces ripples correspondent à une période de λ/n

selon le modèle de Sipe. On peut constater que la formation de ripples à des fréquences plus élevées, c'est à dire des périodes plus petites devraient se former dans la direction perpendiculaire à celle de la polarisation du laser. Nous n'avons pas observé la formation simultanée de ces deux types de ripples, comme mentionné le plus souvent dans la littérature [140]. L'absence de ripples dans les zones cerclées de la figure 129 indique que l'onde se couplant avec l'onde laser pour former des ripples n'a pas une origine plasmonique, comme parfois montré dans la littérature [138].

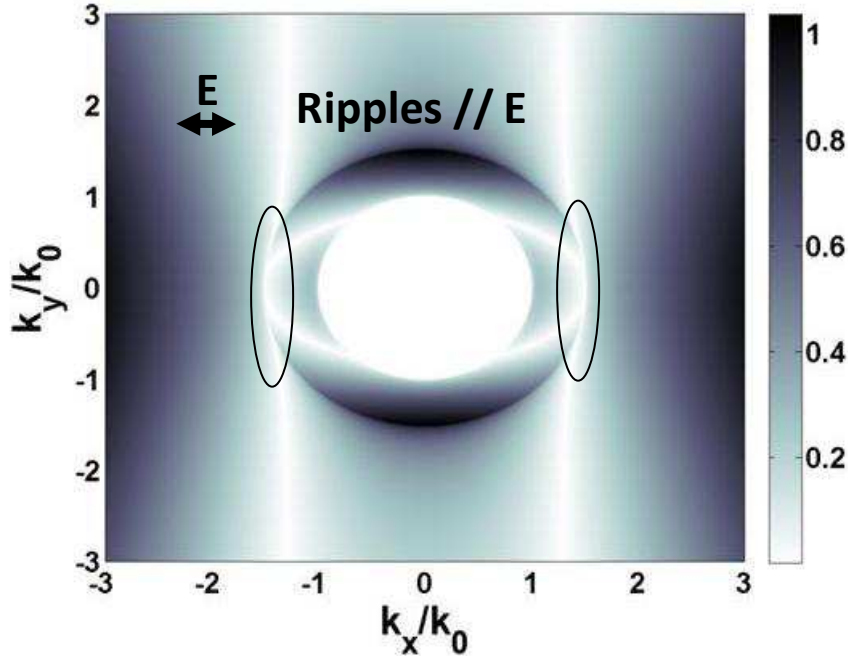


Figure 129 : carte 2D de l'efficacité η dans le domaine fréquentiel. L'échelle de η est en niveau de gris. Les axes représentent les vecteurs d'onde des ripples, normalisés par le vecteur d'onde du laser.

Pour confronter de façon précise nos résultats expérimentaux avec le modèle de Sipe *et al.*, nous avons calculé la transformée de Fourier (FFT) des images MEB montrant des ripples obtenues avec deux durées d'insolation différentes, 500 ms (figure 130a et figure 130b) et 3000 ms (Figure 131a et figure 131b).

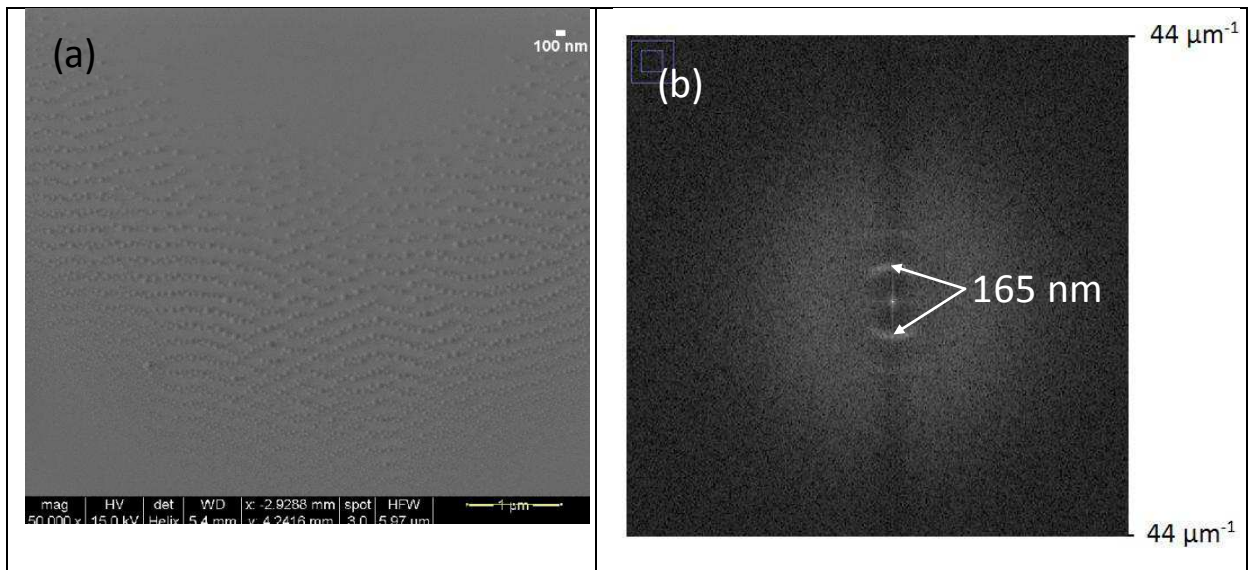


Figure 130 : (a) image MEB obtenue après une durée d'insolation de 500 ms, à partir de laquelle a été calculée la FFT de la Figure 129; (b) image de la FFT de la Figure 129 ; les arcs de cercle révèlent la périodicité.

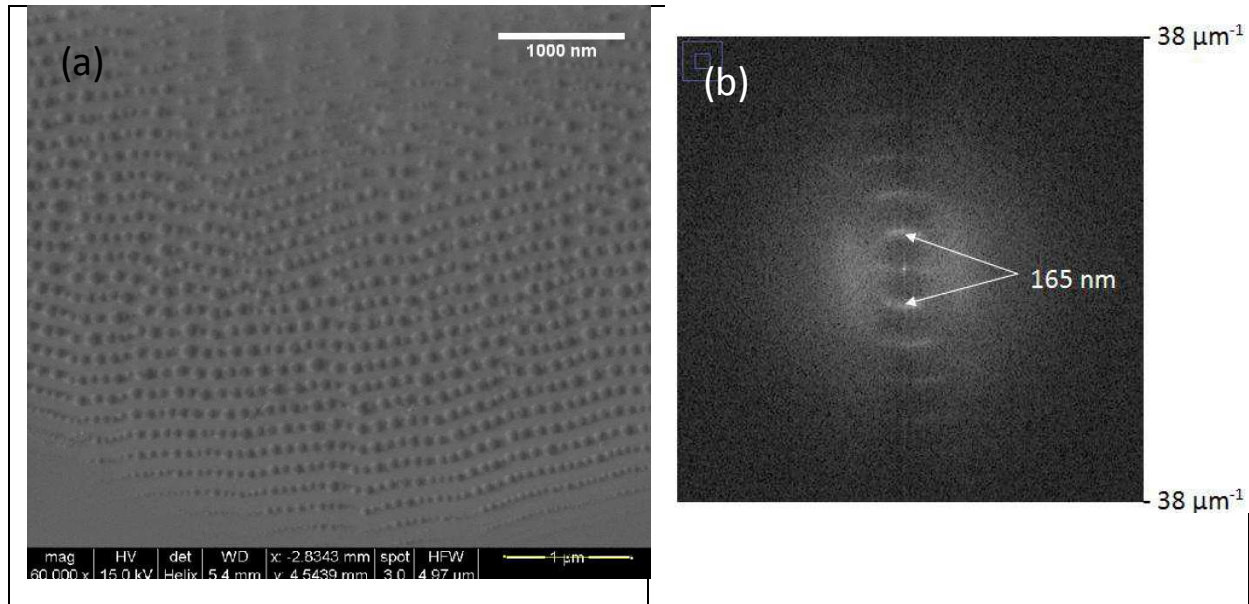


Figure 131 : (a) image MEB obtenue après une durée d'insolation de 5 s, à partir de laquelle a été calculée la FFT de la Figure 129 ; (b) image de la FFT de la Figure 129 ; les arcs de cercle révèlent la périodicité.

On distingue clairement des arcs de cercle (« sickle-shaped features » dans la littérature) de part et d'autre du centre de l'image. Le calibrage en fréquence des images FFT permet de calculer la période correspondant à ces arcs de cercle, et nous retrouvons une nouvelle fois la période de nos ripples (165 nm). Par conséquent, les résultats théoriques obtenus via le modèle de Sipe sont en très bon accord avec nos observations expérimentales. On peut distinguer trois harmoniques de la fréquence fondamentale des ripples (figure 131b) pour la durée d'insolation la plus longue tandis qu'une seule harmonique n'est présente pour la durée d'insolation plus courte (figure 130b). Cette différence indique une meilleure périodicité des ripples pour la durée d'insolation la plus longue. Cette conclusion est tout à fait similaire à celle tirée de l'analyse de la fonction d'autocorrélation des images MEB contenant les ripples (cf. paragraphe 2.3.2.3).

A ce stade de notre étude, nous avons pleinement caractérisé les ripples par différentes techniques puis mis en évidence que ces ripples croissent via le modèle d'interférences entre une onde de surface et le laser proposé par Sipe. Dans le paragraphe qui suit, nous allons proposer un modèle permettant d'expliquer la présence de nanoparticules proches de la surface des gouttelettes et leur alignement.

2.3.4 Processus physiques expliquant la formation des ripples

La présence de nanoparticules d'argent au voisinage du spot laser n'apparaît que pour des durées d'insolation supérieures à 500 ms. Nous avons par ailleurs montré dans le chapitre 4 que les nanoparticules d'argent à la surface du verre sont repoussées de plusieurs micromètres sur les bords de la région insolée pour les durées d'insolation « courtes ». Simultanément, des gouttelettes de verre se forment, par solidification rapide du verre liquide, dans lesquelles aucune nanoparticule d'argent n'est observée. Lorsque la durée d'insolation dépasse 500 ms, la répartition spatiale des nanoparticules est modifiée puisque des ripples sont observés juste à la périphérie du spot laser. Ces observations concordent avec d'autres disponibles dans la littérature et relatives aux ripples :

Nemanich et al. [145] ont montré la formation d'une phase liquide du matériau insolé pendant une insolation laser continue, dans laquelle se forment des ripples. La formation de ripples, sur des verres métalliques, par des impulsions lasers à la périphérie de l'impact laser, a été rapportée [146].

Nos résultats montrent que des nanoparticules apparaissent dans le verre liquide pour des durées d'insolation « longues » alors que celles initialement formées au voisinage de la surface du verre sont repoussées sur les bords des gouttelettes. Par conséquent, les nanoparticules alignées sous forme de ripples proviennent très probablement de la profondeur de la zone insolée, via un mécanisme de diffusion vers la surface. Cette hypothèse est étayée par les travaux de Miotello *et al.* [73], qui ont mis en évidence la diffusion de nanoparticules d'argent vers la surface d'un verre échangé sous insolation laser pulsée à 248 nm. Plus récemment Nir et al. [79] ont proposé un mécanisme similaire de diffusion de nanoparticules d'argent dans le cas d'un verre échangé soumis à une insolation laser intense et continue à 488 nm. La diffusion des nanoparticules d'argent depuis la profondeur de l'échantillon vers la surface est due à la différence de solubilité des nanoparticules d'argent dans le verre solide et le verre liquide. Plus précisément, des nanoparticules d'argent sont formées initialement pendant l'insolation dans la profondeur de la zone échangée, dans laquelle le verre reste solide : la solubilité et la mobilité de l'argent y sont peu élevées. Au contraire, la solubilité et la mobilité de l'argent sont élevées dans la phase de verre liquide, au voisinage de la surface du verre [79]. Ainsi, durant le processus de resolidification, une accumulation d'argent se produit à l'interface phase solide-phase liquide, et cette différence de solubilité et de mobilité provoquent la diffusion des nanoparticules (et des ions Ag^+) présentes à l'interface depuis la profondeur de la zone échangée vers la surface. Nos constatations expérimentales indiquent que ce processus de diffusion nécessite une durée d'insolation longue pour se produire, c'est-à-dire supérieure à 500 ms. Ce résultat est en bon accord avec celui de Nir et al. [79], qui ont observé la diffusion des nanoparticules d'argent pour des durées d'insolation longues uniquement, de l'ordre d'une minute. Cette échelle de temps est beaucoup plus longue que la notre mais les conditions expérimentales ne sont pas les mêmes : l'absorption du laser dans notre cas est largement supérieure à la leur, ce qui réduit le temps nécessaire pour atteindre le maximum de température et la formation concomitante de la phase de verre liquide.

A ce stade de notre analyse, le mécanisme de diffusion permet seulement d'expliquer la présence de nanoparticules d'argent dans la zone de verre liquide mais pas leur répartition spatiale périodique. En effet, la diffusion se produit dans toute la zone de verre liquide, de sorte que des nanoparticules d'argent devraient se trouver majoritairement au centre du spot laser. Leur absence s'explique par la pression de radiation exercée par le champ (laser) diffusé à la surface du verre [79], qui repousse les nanoparticules à la périphérie du spot laser (entre le sommet des gouttelettes et la surface du verre). Les distances de parcours des nanoparticules d'argent sont de quelques micromètres, en bon accord avec nos observations MEB (cf. figure 113a à figure 116a). En revanche, ce processus doit conduire à une distribution spatiale homogène des nanoparticules d'argent à la périphérie du spot laser. Dans notre cas, l'alignement périodique des nanoparticules d'argent provient probablement du champ d'interférences, produit par le couplage entre le laser incident et une onde de surface (de fréquence appropriée), qui module le déplacement des nanoparticules d'argent sur les bords de la zone insolée : les nanoparticules se déplacent depuis le centre du spot laser dans les franges brillantes ou

sombres sur les bords de la zone insolée, ce qui provoque leur alignement le long des franges d'interférences. Elles peuvent être vues comme des objets solides flottant à la surface d'un liquide, dont les positions se figent quand la solidification de la phase liquide se produit, dès l'arrêt de l'insolation. Cette solidification rapide explique de la même façon l'enterrement des nanoparticules d'argent sous la surface du verre.

Le modèle de Sipe *et al.*, que nous avons validé, suppose l'existence d'une onde de surface se couplant efficacement avec le laser pour donner naissance aux ripples. L'origine de cette onde de surface, qui est souvent débattue dans la littérature, n'est pour l'instant pas déterminée. Dans notre cas, les résultats des calculs nous permettent d'exclure une origine plasmonique comme parfois reporté [138]. Nous avons très récemment observé des ripples de nanoparticules d'or dans des verres traités au préalable par poling, ce qui indique que la nature du métal n'influence en rien la période des ripples. De même, la question reste entière quant à savoir si les nanoparticules s'alignent dans les zones sombres ou brillantes de la figure d'interférences. Les nanoparticules d'argent sont connues pour « fuir la lumière » mais cette affirmation nécessite une investigation plus poussée.

Malgré ces lacunes, notre modèle basé sur une double diffusion des nanoparticules d'argent, depuis la profondeur de l'échantillon vers la surface tout d'abord (due à un gradient de solubilité de l'argent), puis à la périphérie du spot laser (due à la pression de radiation exercée par le laser) permet d'expliquer la formation de ripples dans notre cas.

Conclusion du chapitre 5 et perspectives

Ce dernier chapitre est consacré aux différents résultats expérimentaux originaux ayant été obtenus pendant cette thèse. Les résultats dédiés à la détection d'espèces chimiques peu concentrées via l'effet SERS se sont avérés « décevant ». La principale raison est la présence d'un signal Raman « parasite », dont le décalage en fréquence s'étend entre 1200 et 1600 cm^{-1} . L'origine de ce signal parasite n'a pas pu être déterminée jusque là, même si le décalage en fréquence est caractéristique d'espèces contenant des chaînes carbonées (et/ou azotées). Ce signal n'est détectable qu'au voisinage de nanoparticules d'argent concentrées et est donc bien dû à un effet SERS non maîtrisé.

Du fait de ce signal, nos substrats sont limités en termes de détection d'espèces chimiques. De plus, la détection via l'effet SERS est un domaine très concurrentiel, aussi bien en termes d'applications que de publications : le domaine a été et reste toujours abondamment étudié, avec des seuils de détection de plus en plus bas, en particulier avec des films nanostructurés contenant de l'argent (10^{-16} mol/l avec la R6G) [128].

Par conséquent, nous avons orienté ce travail de thèse sur un autre aspect, la (nano-) structuration de surface par insolation laser. Les résultats présentés dans ce chapitre, constituant des résultats originaux, n'ont pas encore été publiés dans la littérature mais ont donné lieu à une présentation orale [147]. Notre travail a permis de montrer un très bon accord avec le modèle de Sipe, couramment utilisé dans le domaine des ripples. Les ripples que nous décrivons dans ce chapitre diffèrent de ceux habituellement mentionnés dans la littérature puisqu'ils consistent en des

nanoparticules d'argent alignées. Citons tout de même le travail de K. Loeschner et al. [148] qui ont montré la formation de réseaux de nanoparticules d'argent avec une période de quelques centaines de nanomètres (figure 132) dans une matrice polymère.

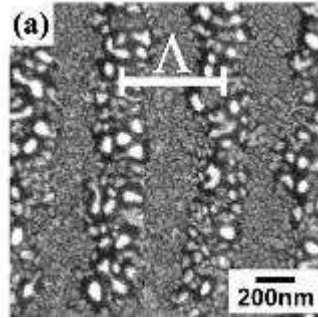


Figure 132 : image MEB d'un réseau de nanoparticules d'argent dans une matrice polymère (d'après [148]).

On voit clairement que les zones contenant des nanoparticules d'argent sont larges de 300 nm environ alors que la largeur de nos lignes est limitée à la largeur d'une nanoparticule unique, soit 80 nm. Notre méthode est donc beaucoup plus sélective spatialement. Nous avons montré que les propriétés optiques des nanoparticules sont modifiées par leur agencement périodique, ce que nous comptons exploiter en contrôlant la résonance plasmon. Cette thématique s'inscrit tout à fait dans la mise en place et le développement du Labex Manutech-SISE de l'Université de Lyon, dans lequel le laboratoire H. Curien est fortement impliqué.

D'autres résultats expérimentaux potentiellement intéressants dans cette thématique de nanostructuration de surfaces ont également été observés. Ils n'ont pas été développés dans cette thèse, pour ne pas surcharger le manuscrit d'une part, et parce que les mécanismes sous-jacents ne sont pas encore bien connus.

Citons un exemple de nanostructuration de la surface des verres à l'aide de nanoparticules d'argent : la formation de nanotrous à la surface du verre, qui résulte de la dissolution de nanoparticules d'argent initialement formées pendant l'insolation. Nous avons également observé la possibilité de dissoudre les nanoparticules à la surface du verre et ce pour des conditions d'insolation particulières, comme le montrent les images et profil AFM de la figure 133.

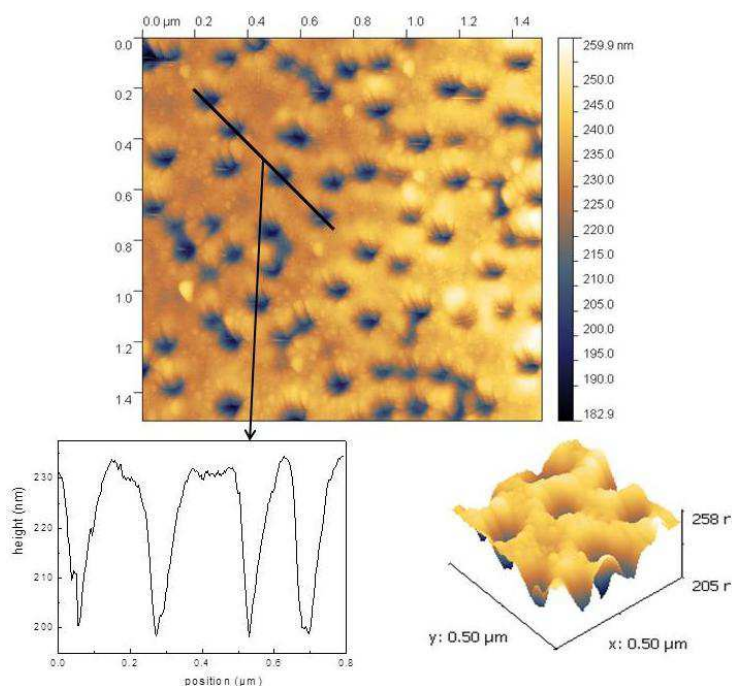


Figure 133 : image AFM de nanotrous formés à la surface du verre par dissolution de nanoparticules d'argent.

La figure 134 montre une image MEB d'une région dans laquelle les nanoparticules d'argent ont été dissoutes. On y voit clairement l'empreinte laissée par les nanoparticules à la surface du verre. Il faut noter que l'image de la figure 134 a été reconstituée à partir de trois images accolées les unes aux autres.

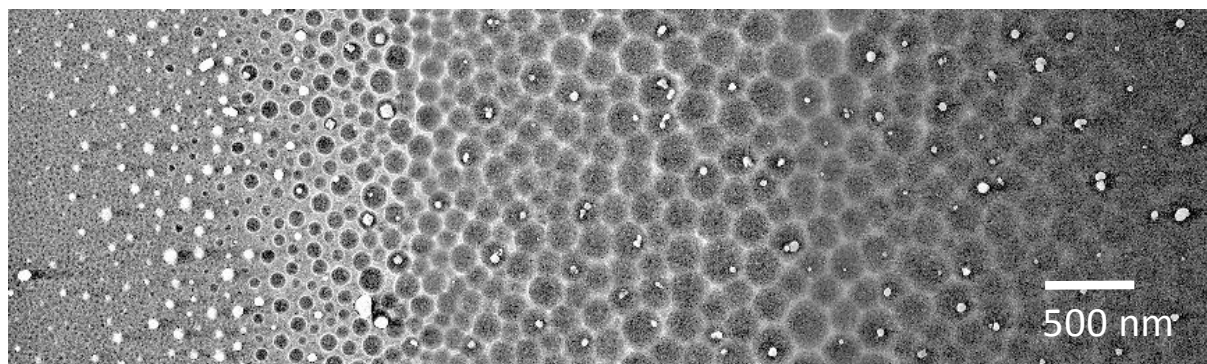


Figure 134 : image MEB montrant la dissolution des nanoparticules d'argent et la formation de nanotrous.

Nos résultats sont à comparer avec ceux de la littérature, dans laquelle des nanotrous sont obtenus par dissolution de nanoparticules d'argent assistée par poling thermique [149]. Les conditions expérimentales nécessaires pour observer la dissolution ne sont pas encore bien connues ni maîtrisées, même s'il apparaît que la température photo-induite joue un rôle prépondérant : plus la température est élevée, c'est-à-dire plus l'insolation laser est « intense », plus les nanoparticules sont dissoutes efficacement.

Conclusion générale

Conclusion générale

Les trois premiers chapitres de ce manuscrit contiennent les éléments théoriques et bibliographiques nécessaires à la compréhension des résultats expérimentaux obtenus pendant cette thèse. Les différentes expériences réalisées pour faire croître ainsi que les équipements utilisés pour caractériser les nanoparticules d'argent ou d'or y sont également décrits. Les chapitres 4 et 5 constituent le cœur de ce manuscrit et présentent l'ensemble des résultats expérimentaux obtenus, et leurs interprétations physiques, en détail.

L'idée première de cette thèse était de faire croître des nanoparticules métalliques sur un substrat de verre soda-lime pour la détection d'espèces chimiques peu concentrées par effet SERS. La majeure partie des chapitres 4 et 5 auraient dû par conséquent y être consacrée mais les résultats obtenus sont restés bien en deçà de nos attentes et des performances reportées dans la littérature. Cet échec relatif m'a conduit à revoir le plan de ce manuscrit en profitant de la grande photosensibilité de nos verres sous insolation à 244 nm, qui m'a permis de réorienter le travail sur la structuration périodique du verre avec des nanoparticules d'argent (formation de ripples).

De fait, le chapitre 4 est tout d'abord consacré à établir les paramètres expérimentaux permettant d'observer la croissance des nanoparticules d'argent, en termes de densité de puissance laser et de durée d'insolation. Une fois ces paramètres expérimentaux déterminés, je me suis attaché à établir le mécanisme photo-induit qui permet de décrire la formation des nanoparticules d'argent, en termes de taille et de répartition spatiale autour de la zone insolée. En particulier, j'ai montré que l'insolation laser conduit à la formation de gouttelettes de verre, qui se solidifient à la surface du verre dès l'arrêt de l'insolation et autour desquelles des nanoparticules d'argent se forment par coalescence. Le diamètre et la forme de ces nanoparticules dépendent fortement des conditions d'insolation. J'ai calculé la température atteinte pendant l'insolation par une approche semi-empirique, en adaptant à notre cas des modèles développés dans la littérature. Cette étude théorique a conforté les résultats obtenus, en montrant que le maximum de température justifie que la zone insolée se « liquéfie » pendant l'insolation. L'expression « liquéfaction du verre » est inappropriée dans le cas du verre, qui ne présente pas de changement de phase solide – liquide, mais indique ici que la température est largement supérieure à la température de transition vitreuse. Les résultats présentés à ce stade du manuscrit sont originaux par rapport à la littérature relative à la croissance de nanoparticules d'argent par insolation laser, même si je me suis appuyé sur cette littérature pour construire le modèle. Ce modèle, pris de façon isolée, ne présente en revanche pas un intérêt majeur en termes d'applications ou de publication scientifique, car son originalité provient essentiellement des conditions expérimentales utilisées, de la nature du verre et du laser utilisés. Il faut d'ailleurs noter que beaucoup de publications relatives à la croissance de nanoparticules d'argent par insolation laser sont disponibles, avec des résultats expérimentaux très variables du fait des très nombreux types de verres et/ou de lasers utilisés, comme en témoigne l'état de l'art du chapitre 2. L'intérêt de présenter ce modèle réside plutôt dans le fait que je me suis appuyé sur lui pour expliquer la formation d'alignements périodiques de nanoparticules d'argent dans le chapitre 5. La formation des rides est quant à elle prometteuse en termes de publications et d'applications, dans ce domaine très concurrentiel. Il faut noter que la dernière partie du chapitre 4 présente les résultats obtenus avec les nanoparticules d'or, formées après insolation laser d'un verre traité auparavant par poling thermique pour incorporer des ions Au^{3+} . L'intérêt principal de ce travail est de former des

nanoparticules d'or plus concentrées et de diamètres bien supérieurs à ceux rapportés dans la littérature dans le cas de verre dopés par voie de fusion. Des applications potentielles comme la détection par effet SERS peuvent donc être envisagées, mais n'ont pas été abordées durant cette thèse, faute de temps suffisant.

Le chapitre 5 est consacré aux résultats relatifs à l'effet SERS d'une part, et à la formation de ripples d'autre part. La première partie permet de montrer la détection de deux espèces chimiques, la Rhodamine 6G (R6G) et l'Aspi-SH, adsorbées sur les nanoparticules d'argent. L'effet SERS, en utilisant les lames de verre contenant les nanoparticules d'argent, a été clairement mis en évidence avec la R6G puisque le signal Raman est amplifié seulement lorsque la zone contenant des nanoparticules d'argent concentrées est excitée. Malheureusement, les seuils de détection de la R6G (10^{-8} mol/l dans notre cas) restent élevés par rapport aux valeurs de la littérature (10^{-16} mol/l), ce qui me laisse un « goût d'inachevé ». Cette limitation des substrats est essentiellement due à la présence d'un signal Raman « parasite », quasi-résonant avec les vibrations de la R6G, qui masque le signal de la R6G dans le cas de solutions « très diluées ». Là encore, ce signal parasite est bien dû à un effet SERS puisqu'il n'est observé que dans les régions du substrat contenant des nanoparticules d'argent concentrées. Son origine reste à ce jour inconnu même si les fréquences Raman mises en jeu ($\sim 1200 - 1600 \text{ cm}^{-1}$) sont caractéristiques de composés contenant du carbone, voire de l'azote. Les éléments carbonés dans l'atmosphère sont très nombreux et peuvent donc être détectés au moment de l'acquisition des spectres Raman, mais cela nécessite leur adsorption sur les nanoparticules d'argent. Une autre possibilité est qu'un produit, responsable de ce signal Raman parasite, se forme au voisinage des nanoparticules d'argent pendant l'insolation, du fait de la très haute température et la présence d' O_2 , par une réaction de combustion avec un composé carboné présent dans l'atmosphère. L'absence de ce signal quand l'insolation laser est réalisée sous vide tendrait à favoriser ce mécanisme, mais les nanoparticules d'argent sont elles aussi modifiées en l'absence d'oxygène, rendant l'interprétation délicate. Cependant, les manipulations d'échanges entre les échantillons mis en contact avec la R6G et l'Aspi-SH ont montré que l'Aspi-SH remplaçait la R6G montrant ainsi que nos échantillons ont le même comportement que des nanoparticules métalliques en suspension, ce qui est une avancée en soi.

La deuxième partie du chapitre 5 est consacré à la formation d'alignements périodiques de nanoparticules d'argent. Ces alignements de nanoparticules d'argent apparaissent pour des temps d'insolation supérieurs à 500 ms et se forment autour du spot laser. J'ai tout d'abord déterminé que la période de ces alignements est de 162 nm, par différentes techniques de microscopie. Cette période correspond au rapport λ/n , avec λ la longueur d'onde laser (244 nm) et n la partie réelle de l'indice de réfraction du verre (~ 1.51). Ce rapport est celui prédit par le modèle de Sipe (en incidence normale), qui permet d'expliquer la formation de ripples dans des différents matériaux soumis à une insolation continue ou pulsée (sauf pour impulsions « courtes » de type fs). J'ai donc choisi d'utiliser ce modèle pour décrire les alignements périodiques de nanoparticules avec l'aide de Jean-Philippe Colombier, maître de conférences au laboratoire H. Curien. Les calculs qu'il a effectués ont montré un très bon accord avec les résultats expérimentaux, même si les alignements de nanoparticules ne constituent pas des ripples au sens utilisé dans la littérature, c'est-à-dire des rides périodiques formées à la surface de matériaux.

Ces résultats sont très originaux par rapport à ceux de la littérature : l'alignement périodique de « nanofils » d'argent a déjà été rapporté avec des périodes de quelques dizaines de nanomètres en structurant la surface d'un matériau par lithographie électronique, sur laquelle est déposé l'argent qui s'auto-organise en nanofils. La technique d'insolation laser directe développée ici est par conséquent une alternative plus simple pour fabriquer des composants basés sur le contrôle de la résonance plasmon de nanoparticules métalliques. A notre connaissance, les ripples induits par insolation laser et rapportés jusqu'à présent ne permettent pas d'obtenir des « lignes » de nanoparticules et les périodes reportées (de l'ordre de quelques centaines de nanomètres) sont supérieures à la période de 160 nm obtenue dans ce travail. Par conséquent, les résultats présentés ici sont originaux et prometteurs, aussi bien du point de vue académique qu'appliqué, dans le contexte scientifique actuel.

Bien que moins étayés, les résultats obtenus avec les nanoparticules d'or sont eux-aussi très originaux par rapport aux publications relatives à la croissance de nanoparticules d'or par laser. Seule l'incorporation d'ions Au^{3+} dans un verre soda-lime par poling thermique a été mentionnée jusqu'à présent. L'exploitation de ces substrats pour la détection d'espèces chimiques sera à tester dans le futur, les nanoparticules d'or étant les supports de choix pour une fonctionnalisation ultérieure et pour la détection de nombreuses espèces chimiques ou biologiques.

L'ensemble des résultats du chapitre 5 a été obtenu au cours de la dernière année de thèse, si bien que je travaille à présent à les valoriser en terme de publications.

Pour donner suite à ce travail, la nanostructuration de surface est à l'heure actuelle une thématique très prometteuse pour des applications optique, chimique ou tribologique, comme en atteste le Labex Manutech-Sise de l'université de Lyon. De par leur très grande photosensibilité, les verres sur lesquels se forment les ripples semblent être de bons candidats pour développer des applications optiques originales, basées sur le contrôle de la résonance plasmon des nanoparticules d'argent. Une étude expérimentale et théorique plus détaillée est mise en place actuellement sur ce sujet. Signalons que les mêmes alignements ont été obtenus avec des nanoparticules d'or, ce qui permettra d'élargir des dispositifs basés sur le contrôle de la résonance plasmon. Des essais sont en cours pour réaliser des alignements de nanoparticules d'or et d'argent.

La dissolution contrôlée des nanoparticules d'argent, qui permet de marquer la surface du verre via la formation de nanotrous (nanoimprints dans la littérature), est brièvement mentionnée en fin du chapitre 5. Cette voie semble prometteuse pour structurer la surface du verre, mais nécessite une étude systématique pour comprendre les paramètres expérimentaux permettant la dissolution des nanoparticules. Ce travail est en train d'être poursuivi au laboratoire Hubert Curien.

Références

- [1] P. Launois et al, "*Nanosciences et Nanotechnologies*", rapport de conjoncture 2004.
- [2] O. Veron, "*Etude des mécanismes de coloration de verres obtenue par échange ionique Ag^+/Na^+ et précipitation de nanoagrégats métalliques*", Thèse de doctorat, Université d'Orléans, Orléans, 2010.
- [3] C. E. Talley, "*Nanoparticle based Surface-Enhanced Raman Spectroscopy*", tiré du livre "*Advances in Biophotonics*", édité par B. C. Wilson, V. V. Tuchin and S. Tanev, p. 182, 2005.
- [4] J. Zarzycki, "*Les Verres et l'état vitreux*", Editeur: Masson, Paris, 1982.
- [5] J.-C. Lehmann, "*Formulation du verre et produits verriers*", Techniques de l'Ingénieur, 2010.
- [6] Infovitrail, "*Les différents types de verre*", consultée à la date du 10/03/2012, disponible sur: <<http://www.infovitrail.com/verre/types.php>>.
- [7] "*Fabrication des verres*", consultée à la date du 10/03/2012, disponible sur: <http://membres.multimania.fr/materiaux/verre_float.html>.
- [8] G. Pajean, "*L'élaboration du verre*", Verre, **13** (5): p.14, 2007.
- [9] Wikipedia, "*Verre-Composition*", consultée à la date du 05/03/2012, disponible sur: <<http://fr.wikipedia.org/wiki/Verre>>.
- [10] Enstimac, "*Mécanismes de la diffusion*", consultée à la date du 13/03/2012, disponible sur: <<http://nte.enstimac.fr/SciMat/co/SM5uc1-1.html>>.
- [11] R. Terai and Y. Oishi, *Glastechn. Ber.*, **50** (4): p.68, 1977.
- [12] C. Rüssel, "*Self diffusion of polyvalent ions in a soda-lime-silica glass melt*", *Journal of Non-Crystalline Solids*, **134** (1–2): p.169-175, 1991.
- [13] S. Takeda, "*Oxygen and silver diffusion into float glass*", *Journal of Non-Crystalline Solids*, **352** p.3910-3913, 2006.
- [14] M.-H. Chopinet, D. Lizarazu and C. Rocanière, "*L'importance des phénomènes d'oxydo-réduction dans le verre*", *Comptes Rendus Chimie*, **5** (12): p.939-949, 2002.
- [15] J. A. Duffy, "*Redox equilibria in glass*", *Journal of Non-Crystalline Solids*, **196** (0): p.45-50, 1996.
- [16] E. Warburg, "*Ueber die Electrolyse des festen Glases*", *Annalen der Physik*, **257** (4): p.622-646, 1884.
- [17] J. L. Souquet and D. Coppo, "*Thermodynamique des porteurs de charges dans les verres à conduction ionique*", *Journal de Physique IV*, **2** (C2): p.75 - 86, 1992.
- [18] R. E. D. Lamaestre, "*Synthèse assistée par faisceau d'ions d'agrégats dans les verres (Argent et Chalcogénures de Plomb)*", Thèse de doctorat, Université de Paris Sud UFR Scientifique D'Orsay, Paris, 2005.
- [19] N. Sanner, "*Mise en forme programmable de faisceau laser femtoseconde pour le micro-usinage et la photoinscription de guides d'ondes*", Thèse de doctorat, Université Jean Monnet Saint-Etienne, 2005.
- [20] R. E. d. Lamaestre, H. Béa, H. Bernas, J. Belloni and J. L. Marignier, "*Irradiation-induced Ag nanocluster nucleation in silicate glasses: Analogy with photography*", *Physical Review B*, **76** p.205431, 2007.
- [21] J.-M. Lamarre, "*Propriétés optiques linéaires et non-linéaires de nanocomposites métal/diélectrique anisotropes*", Thèse de doctorat, Ecole Polytechnique de Montréal, 2008.
- [22] S. Liu and Z. Tang, "*Nanoparticle assemblies for biological and chemical sensing*", *Journal of Materials Chemistry*, **20** p.24–35, 2009.
- [23] J. C. M. Garnett, "*Colours in Metal Glasses, in Metallic Films, and in Metallic Solutions. II*", *Philosophical Transactions of the Royal Society of London. Series A, Containing Papers of a Mathematical or Physical Character*, **205** (387-401): p.237-288, 1906.

- [24] J. C. M. Garnett, "Colours in Metal Glasses and in Metallic Films", Philosophical Transactions of the Royal Society of London. Series A, Containing Papers of a Mathematical or Physical Character, **203** (359-371): p.385-420, 1904.
- [25] G. Mie, "Beiträge zur Optik trüber Medien, speziell kolloidaler Metallösungen", Annalen der Physik, **330** (3): p.377-445, 1908.
- [26] C. F. Bohren and D. R. Huffman, "Absorption and scattering of light by small particles", Editeur: Wiley-VCH, 1998.
- [27] M. Quinten, "Optical Properties of Nanoparticles Systems", Editeur: Wiley-VCH, Weinheim, 2011.
- [28] O. L. Muskens, N. Del Fatti, F. Vallee, J. R. Huntzinger, P. Billaud and M. Broyer, "Single metal nanoparticle absorption spectroscopy and optical characterization", Applied Physics Letters, **88** (6): p.063109-3, 2006.
- [29] U. Kreibig and M. Vollmer, "Optical Properties of Metal Clusters", Editeur: Springer, 1995.
- [30] S. Banerjee and D. Chakravorty, "Optical absorption of composites of nanocrystalline silver prepared by electrodeposition", Applied Physics Letters, **72** (9): p.1027-1029, 1998.
- [31] C. Sönnichsen, T. Franzl, T. Wilk, G. v. Plessen and J. Feldmann, "Plasmon resonances in large noble-metal clusters", New Journal of Physics, **4** (1): p.93, 2002.
- [32] B. K. Russell, J. G. Mantovani, V. E. Anderson, R. J. Warmack and T. L. Ferrell, "Experimental test of the Mie theory for microlithographically produced silver spheres", Physical Review B, **35** (5): p.2151-2154, 1987.
- [33] D. Dalacu and L. Martinu, "Spectroellipsometric characterization of plasma-deposited Au/SiO₂ nanocomposite films", Journal of Applied Physics, **87** (1): p.228-235, 2000.
- [34] Y. Chen, L. Karvonen, A. Säynätjoki, C. Ye, A. Tervonen and S. Honkanen, "Ag nanoparticles embedded in glass by two-step ion exchange and their SERS application", Optical Materials Express, **1** (2): p.164, 2011.
- [35] D. Lau and S. Furman, "Fabrication of nanoparticle micro-arrays patterned using direct write laser photoreduction", Applied Surface Science, **255** (5, Part 1): p.2159-2161, 2008.
- [36] K.-H. Yang, Y.-C. Liu and C.-C. Yu, "Enhancements in intensity and stability of surface-enhanced Raman scattering on optimally electrochemically roughened silver substrates", Journal of Materials Chemistry, **18** (40): 2008.
- [37] T. M. Cotton, S. G. Schultz and R. P. Van Duyne, "Surface-enhanced resonance Raman scattering from cytochrome c and myoglobin adsorbed on a silver electrode", Journal of the American Chemical Society, **102** (27): p.7960-7962, 1980.
- [38] T. Karakouz, A. Vaskevich and I. Rubinstein, "Polymer-Coated Gold Island Films as Localized Plasmon Transducers for Gas Sensing", Journal of Physical Chemistry **112** p.14530–14538, 2008.
- [39] T. A. Bendikov, A. Rabinkov, T. Karakouz, A. Vaskevich and I. Rubinstein, "Biological Sensing and Interface Design in Gold Island Film Based Localized Plasmon Transducers", Analytical Chemistry, **80** p.7487, 2008.
- [40] C.-H. Lin, L. Jiang, Y.-H. Chai, H. Xiao, S.-J. Chen and H.-L. Tsai, "One-step fabrication of nanostructures by femtosecond laser for surface-enhanced Raman scattering", Optics Express, **17** (24): p.21581, 2009.
- [41] H. Zeng, J. Qiu, X. Jiang, C. Zhu and F. Gan, "The effect of femtosecond laser irradiation conditions on precipitation of silver nanoparticles in silicate glasses", Journal of Physics: Condensed Matter, **16** p.2901–2906, 2004.
- [42] F. D. Dardel, "Échange d'ions - Principes de base", Techniques de l'Ingénieur, 1998.
- [43] F. Gonella, "Stress-induced optical effects in Ag⁺-Na⁺ ion-exchanged glass waveguides", Optics Express, **17** (23): p.1667, 1992.
- [44] J. Johansson, G. Djanta and J.-L. Coutaz, "Optical waveguides fabricated by ion exchange in high-index commercial glasses", Applied Optics, **31** (15): p.2796, 1992.
- [45] G. Jose, G. Sorbello, S. Taccheo, G. Della Valle, E. Cianci, V. Foglietti and P. Laporta, "Ag⁺-Na⁺ ion exchange from dilute melt: guidelines for planar waveguide fabrication on a commercial phosphate glass", Optical Materials, **23** (3–4): p.559-567, 2003.

- [46] C. Annequin, "*Etude et modélisation de l'échange ionique Ag^+/Na^+ dans des verres à base d'oxydes*", Thèse de doctorat, Institut National Polytechnique de Grenoble, Grenoble, 1996.
- [47] V. V. Zhurikhina, M. I. Petrov, K. S. Sokolov, O. V. Shustova, " *Ion-exchange characteristics of sodium-calcium-silicate glass: calculation from mode spectra*", Technical Physics: **55** (10), p.1447. 2010.
- [48] A. Quaranta, E. Cattaruzza and F. Gonella, "*Modelling the ion exchange process in glass: Phenomenological approaches and perspectives*", Materials Science and Engineering: B, **149** (2): p.133-139, 2008.
- [49] Y.-K. Lee, Y. L. Peng and M. Tomozawa, "*IR reflection spectroscopy of a soda-lime glass surface during ion-exchange*", Journal of Non-Crystalline Solids, **222** (0): p.125-130, 1997.
- [50] T. Yano, K. Azegami, S. Shibata and M. Yamane, "*Chemical state of oxygen in Ag^+/Na^+ ion-exchanged sodium silicate glass*", Journal of Non-Crystalline Solids, **222** (0): p.94-101, 1997.
- [51] F. d'Acapito, F. Gonella, E. Cattaruzza, S. Pascarelli, P. Mazzoldi and S. Mobilio, "*EXAFS study on Ag-doped silicate glasses irradiated with low-mass ions*", Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms, **120** (1–4): p.110-113, 1996.
- [52] R. A. Myers, N. Mukherjee and S. R. J. Brueck, "*Large second-order nonlinearity in poled fused silica*", Optics Letters, **16** (22): p.1732-1734, 1991.
- [53] A. Kudlinski, "*Étude des non-linéarités d'ordre deux créées dans les verres de silice par poling thermique*", Thèse de doctorat, Université des Sciences et Technologies de Lille, Lille, 2005.
- [54] F. Gonella, E. Cattaruzza, A. Quaranta, S. Ali, N. Argiolas and C. Sada, "*Diffusion behavior of transition metals in field-assisted ion-exchanged glasses*", Solid State Ionics, **177** (35–36): p.3151-3155, 2006.
- [55] E. Cattaruzza, G. Battaglin, F. Gonella, S. Ali, C. Sada and A. Quaranta, "*Characterization of silicate glasses doped with gold by solid-state field-assisted ion exchange*", Materials Science and Engineering: B, **149** (2): p.195-199, 2007.
- [56] D. Kapila and J. L. Plawsky, "*Diffusion processes for integrated waveguide fabrication in glasses: A solid-state electrochemical approach*", Chemical Engineering Science, **50** (16): p.2589-2600, 1995.
- [57] F. Gonella, P. Canton, E. Cattaruzza, A. Quaranta, C. Sada and A. Vomiero, "*Field-assisted ion diffusion of transition metals for the synthesis of nanocomposite silicate glasses*", Materials Science and Engineering: C, **26** (5–7): p.1087-1091, 2006.
- [58] D. Kapila and J. L. Plawsky, "*Diffusion processes for integrated waveguide fabrication in glasses: A solid-state electrochemical approach*", Chemical Engineering Science, **50** (16): p.2589-2600, 1995.
- [59] E. Cattaruzza, F. Gonella, G. Peruzzo, A. Quaranta, C. Sada and E. Trave, "*Field-assisted ion diffusion in dielectric matrices: Er^{3+} in silicate glass*", Materials Science and Engineering: B, **146** (1–3): p.163-166, 2008.
- [60] E. Cattaruzza, F. Gonella, S. Ali, C. Sada and A. Quaranta, "*Silver and gold doping of SiO_2 glass by solid-state field-assisted diffusion*", Journal of Non-Crystalline Solids, **355** (18–21): p.1136-1139, 2009.
- [61] C. D'Orleans, "*Elaboration par implantation ionique de nanoparticules de cobalt dans la silice et modifications de leurs propriétés sous irradiation d'électrons et d'ions de haute énergie*", Thèse de doctorat, Université Louis Pasteur Strasbourg I, Strasbourg, 2003.
- [62] P. Audebert and F. Miomandre, "*Procédé sol-gel de polymérisation*", Techniques de l'ingénieur, 2005.
- [63] T. Lutz, "*Synthèse et Caractérisations de nanoparticules métalliques dans des matrices amorphes*", Thèse de doctorat, Université Louis Pasteur, Strasbourg, 1998.
- [64] E. Berrier, C. Zoller, F. Bedin, S. Turrell, M. Bouazaoui and B. Capoen, "*Microstructures and Structural Properties of Sol–Gel Silica Foams*", The Journal of Physical Chemistry B, **109** (48): p.22799-22807, 2005.
- [65] R. Sayah, L. Nadar, F. Vocanson, Y. Battie, S. Reynaud, R. Vera, A. Boukenter and N. Destouches, "*Growth by heat treatment of silver nanorods inside mesostructured silica thin films: Synthesis, colours of thin films, study of some experimental parameters and characterization*", Microporous and Mesoporous Materials, **139** (1–3): p.45-51, 2011.

- [66] M. H. Shaaban, K. R. Mahmoud, T. Sharshar and A. A. Ahmed, "Positron annihilation lifetime study of Ag-ion exchanged and heat treated soda lime glass", Nuclear Instruments & Methods in Physics Research Section B-Beam Interactions with Materials and Atoms, **258** (2): p.352-356, 2007.
- [67] P. Gangopadhyay, P. Magudapathy, R. Kesavamoorthy, B. K. Panigrahi, K. G. M. Nair and P. V. Satyam, "Growth of silver nanoclusters embedded in soda glass matrix", Chemical Physics Letters, **388** (4-6): p.416-421, 2004.
- [68] O. Veron, J. Blondeau, D. De Sousa Meneses and C. Vignolle, "Structural Changes of Ag⁺-Na⁺ Annealed Ion-Exchanged Silicate Glasses Scanning Electron Microscopy, Far-Infrared Reflectivity, UV-Visible Absorption, and TEM Investigation", Plasmonics, **6** (1): p.137-148, 2011.
- [69] J. Zhang, W. Dong, J. Sheng, J. Zheng, J. Li, L. Qiao and L. Jiang, "Silver nanoclusters formation in ion-exchanged glasses by thermal annealing, UV-laser and X-ray irradiation", Journal of Crystal Growth, **310** (1): p.234-239, 2008.
- [70] M. Suszynska, L. Krajczyk, R. Capelletti, A. Baraldi and K. J. Berg, "Microstructure and silver nanoparticles in ion-exchanged and deformed soda-lime silicate glasses", Journal of Non-Crystalline Solids, **315** (1-2): p.114-123, 2003.
- [71] H. Zeng, J. Qiu, S. Yuan, Y. Yang and G. Chen, "Precipitation of metallic nanoparticles inside silicate glasses by femtosecond laser pulses", Ceramics international, **34** (3): p.605-608, 2008.
- [72] J. Sheng, J. Zheng, J. Zhang, C. Zhou and L. Jiang, "UV-laser-induced nanoclusters in silver ion-exchanged soda-lime silicate glass", Physica B: Condensed Matter, **387** (1-2): p.32-35, 2007.
- [73] A. Miotello, M. Bonelli, G. D. Marchi, G. Mattei, P. Mazzoldi, C. Sada and F. Gonella, "Formation of silver nanoclusters by excimer-laser interaction in silver-exchanged soda-lime glass", Applied Physics Letters, **79** (15): p.2456-2458, 2001.
- [74] C. Montero and C. Gomez-Reino, "Planar Bragg gratings made by excimer-laser modification of ion-exchanged waveguides", Optics Express, **24** (21): p.1487, 1999.
- [75] Y. Kondo, K. Miura, T. Suzuki, H. Inouye, T. Mitsuyu and K. Hirao, "Three-dimensional arrays of crystallites within glass by using non-resonant femtosecond pulses", Journal of Non-Crystalline Solids, **253** (1-3): p.143-156, 1999.
- [76] J. Sheng, K. Kadono, Y. Utagawa and T. Yazawa, "X-ray irradiation on the soda-lime container glass", Applied Radiation and Isotopes, **56** (4): p.621-626, 2002.
- [77] S. Chen, T. Akai, K. Kadono and T. Yazawa, "Reversible control of silver nanoparticle generation and dissolution in soda-lime silicate glass through x-ray irradiation and heat treatment", Applied Physics Letters, **79** (22): p.3687-3689, 2001.
- [78] H. Hofmeister, S. Thiel, M. Dubiel and E. Schurig, "Synthesis of nanosized silver particles in ion-exchanged glass by electron beam irradiation", Applied Physics Letters, **70** (13): p.1694-1696, 1997.
- [79] M. D. Niry, J. Mostafavi-Amjad, H. R. Khalesifard, A. Ahangary and Y. Azizian-Kalandaragh, "Formation of silver nanoparticles inside a soda-lime glass matrix in the presence of a high intensity Ar⁺ laser beam", Journal of Applied Physics, **111** (3): p.033111, 2012.
- [80] F. Goutaland, E. Marin, J. Y. Michalon and A. Boukenter, "Growth of silver nanoparticles of variable and controlled diameter in silica-based and soda-lime glasses by simultaneous continuous ultraviolet irradiation and heat treatment", Applied Physics Letters, **94** (18): p.181108, 2009.
- [81] Q.-Z. Zhao, J.-R. Qiu, X.-W. Jiang, C.-J. Zhao and C.-S. Zhu, "Controllable precipitation and dissolution of silver nanoparticles in ultrafast laser pulses irradiated Ag⁺-doped phosphate glass", Optics Express, **12** (17): p.4035, 2004.
- [82] M. Lax, "Temperature rise induced by a laser beam", Journal of Applied Physics, **48** (9): p.3919-3924, 1977.
- [83] I. Antonov, F. Bass, Y. Kaganovskii, M. Rosenbluh and A. Lipovskii, "Fabrication of microlenses in Ag-doped glasses by a focused continuous wave laser beam", Journal of Applied Physics, **93** (5): p.2343-2348, 2003.
- [84] Y. Kaganovskii, I. Antonov, F. Bass, M. Rosenbluh and A. Lipovskii, "Mechanism of microlens formation in quantum dot glasses under continuous-wave laser irradiation", Journal of Applied Physics, **89** (12): p.8273-8278, 2001.

- [85] H. El Hamzaoui, R. Bernard, A. Chahadih, F. Chassagneux, L. Bois, D. Jegouso, L. Hay, B. Capoen and M. Bouazaoui, "*Room temperature direct space-selective growth of gold nanoparticles inside a silica matrix based on a femtosecond laser irradiation*", Materials Letters, **64** (11): p.1279-1282, 2010.
- [86] H. El Hamzaoui, R. Bernard, A. Chahadih, F. Chassagneux, L. Bois, B. Capoen and M. Bouazaoui, "*Continuous laser irradiation under ambient conditions: A simple way for the space-selective growth of gold nanoparticles inside a silica monolith*", Materials Research Bulletin, **46** (9): p.1530-1533, 2011.
- [87] S. Qu, Y. Zhang, H. Li, J. Qiu and C. Zhu, "*Nanosecond nonlinear absorption in Au and Ag nanoparticles precipitated glasses induced by a femtosecond laser*", Optical Materials, **28** (3): p.259-265, 2006.
- [88] X. Hu, Q. Zhao, X. Jiang, C. Zhu and J. Qiu, "*Space-selective co-precipitation of silver and gold nanoparticles in femtosecond laser pulses irradiated Ag⁺, Au³⁺ co-doped silicate glass*", Solid State Communications, **138** (1): p.43-46, 2006.
- [89] Y. Kaganovskii, H. Vladomirsky and M. Rosenbluh, "*Periodic lines and holes produced in thin Au films by pulsed laser irradiation*", Journal of Applied Physics, **100** (4): p.044317, 2006.
- [90] A. V. Podlipensky, V. Grebenev, G. Seifert and H. Graener, "*Ionization and photomodification of Ag nanoparticles in soda-lime glass by 150 fs laser irradiation: a luminescence study*", Journal of Luminescence, **109** (3–4): p.135-142, 2004.
- [91] A. A. Unal, A. Stalmashonak, G. Seifert and H. Graener, "*Ultrafast dynamics of silver nanoparticle shape transformation studied by femtosecond pulse-pair irradiation*", Physical Review B, **79** p.115411, 2009.
- [92] A. Stalmashonak, G. Seifert and H. Graener, "*Spectral range extension of laser-induced dichroism in composite glass with silver nanoparticles*", Journal of Optics A: Pure and Applied Optics, **11** (065001): p.1464, 2009.
- [93] A. Stalmashonak, G. Seifert, A. A. Unal, U. Skrzypczak, A. Podlipensky, A. Abdolvand and H. Graener, "*Toward the production of micropolarizers by irradiation of composite glasses with silver nanoparticles*", Applied Optics, **48** (25): p.F37-F43, 2009.
- [94] G. Seifert, A. Stalmashonak, H. Hofmeister, J. Haug and M. Dubiel, "*Laser-Induced, Polarization Dependent Shape Transformation of Au/Ag Nanoparticles in Glass*", Nanoscale Research Letters, **4** (11): p.1380-1383, 2009.
- [95] A. Stalmashonak, C. Matyssek, O. Kiriienko, W. Hergert, H. Graener and G. Seifert, "*Preparing large-aspect-ratio prolate metal nanoparticles in glass by simultaneous femtosecond multicolor irradiation*", Optics Letters, **35** (10): p.1671, 2010.
- [96] A. Nahal and K. Shapoori, "*Linear dichroism, produced by thermo-electric alignment of silver nanoparticles on the surface of ion-exchanged glass*", Applied Surface Science, **255** (18): p.7946-7950, 2009.
- [97] M. Leitner, H. Peterlik, B. Sepiol, H. Graener, M. Beleites and G. Seifert, "*Uniformly oriented, ellipsoidal nanovoids in glass created by electric-field-assisted dissolution of metallic nanoparticles*", Physical Review B, **79** (15): p.153408, 2009.
- [98] H. Graener, A. Abdolvand, S. Wackerow, O. Kiriienko and W. Hergert, "*Optical properties of photonic/plasmonic structures in nanocomposite glass*", physica status solidi (a), **204** (11): p.3838-3847, 2007.
- [99] A. Podlipensky, A. Abdolvand, G. Seifert and H. Graener, "*Femtosecond laser assisted production of dichroitic 3D structures in composite glass containing Ag nanoparticles*", Applied Physics A: Materials Science & Processing, **80** (8): p.1647-1652, 2005.
- [100] X. Jiang, J. Qiu, H. Zeng, C. Zhu and K. Hirao, "*Laser-controlled dissolution of gold nanoparticles in glass*", Chemical Physics Letters, **391** (1–3): p.91-94, 2004.
- [101] F. Gonella, G. Mattei, P. Mazzoldi, E. Cattaruzza, G. W. Arnold, G. Battaglin, P. Calvelli, R. Polloni, R. Bertoncello and J. R. F. Haglund, "*Interaction of high-power laser light with silver nanocluster composite glasses*", Applied Physics Letters, **69** (20): p.3101-3103, 1996.

- [102] A. A. Lipovskii, M. Kuittinen, P. Karvinen, K. Leinonen, V. G. Melehin, V. V. Zhurikhina and Y. P. Svirko, "Electric field imprinting of sub-micron patterns in glass-metal nanocomposites", *Nanotechnology*, **19** p.415304, 2008.
- [103] O. Deparis, P. G. Kazansky, A. Podlipensky, A. Abdolvand, G. Seifert and H. Graener, "Poling-assisted bleaching of soda-lime float glasses containing silver nanoparticles with a decreasing filling factor across the depth", *Journal of Applied Physics*, **100** (4): p.044318, 2006.
- [104] J. Sancho-Parramon, V. Janicki, J. Arbiol, H. Zorc and F. Peiro, "Electric field assisted dissolution of metal clusters in metal island films for photonic heterostructures", *Applied Physics Letters*, **92** (16): p.163108, 2008.
- [105] E. Borsella, F. Gonella, P. Mazzoldi, A. Quaranta, G. Battaglin and R. Polloni, "Spectroscopic investigation of silver in soda-lime glass", *Chemical Physics Letters*, **284** (5–6): p.429-434, 1998.
- [106] E. Cattaruzza, F. Gonella, S. Ali, V. Bello and T. Cesca, "A solid-state route for the synthesis of metal nanocluster composite glasses", *Solid State Phenomena*, **151** p.252-258, 2009.
- [107] J. M. White and P. F. Heindrich, "Optical waveguide refractive index profiles determined from measurement of mode indices: a simple analysis", *Applied Optics*, **15** (1): p.151-155, 1976.
- [108] P. Lévêque, "Caractérisation des matériaux et composants", cours de Master 2, Université Louis Pasteur UFR Sciences Physiques, Saint-Etienne.
- [109] J.-C. Rivoal and C. Frétny, "Microscopie à force atomique (AFM)", *Techniques de l'Ingénieur*, 2005.
- [110] M. Lal, L. Levy, K. S. Kim, G. S. He, X. Wang, Y. H. Min, S. Pakatchi and P. N. Prasad, "Silica Nanobubbles Containing an Organic Dye in a Multilayered Organic/Inorganic Heterostructure with Enhanced Luminescence", *Chemistry of Materials*, **12** (9): p.2632-2639, 2000.
- [111] S. Chen, T. Akai, K. Kadono and T. Yazawa, "A silver-containing halogen-free inorganic photochromic glass", *Chemical Communications*, **46** (20): p. 2090-2091, 2001.
- [112] D. Mangaiyarkarsai, K. Kamada, N. Saito, S. Ichikawa, T. Akai, K. Kadono and T. Yazawa, "Large area multi-color changes induced by femtosecond laser pulses in soda-lime silicate glass embedded with Ag nanoparticles", *Journal of Non-Crystalline Solids*, **351** (37–39): p.3156-3159, 2005.
- [113] A. Abdolvand, A. Podlipensky, G. Seifert, H. Graener, O. Deparis and P. Kazansky, "Electric field-assisted formation of percolated silver nanolayers inside glass", *Optical Express*, **13** (4): p.1266-1274, 2005.
- [114] A. Nahal, J. Mostafavi-Amjad, A. Ghods, M. R. H. Khajepour, S. N. S. Reihani and M. R. Kolahchi, "Laser-induced dendritic microstructures on the surface of Ag⁺-doped glass", *Journal of Applied Physics*, **100** (5): p.53503, 2006.
- [115] S. Matsusaka and T. Watanabe, "Micro-machinability of silver-sodium ion-exchanged glass by UV nanosecond laser", *Journal of Materials Processing Technology*, **202** (1–3): p.514-520, 2008.
- [116] F. Goutaland, M. Sow, N. Ollier and F. Vocanson, "Growth of highly concentrated silver nanoparticles and nanoholes in silver-exchanged glass by ultraviolet continuous wave laser exposure", *Optical Materials Express*, **2** (4): p.350-357, 2012.
- [117] N. P. Mellott, S. L. Brantley, J. P. Hamilton and C. G. Pantano, "Evaluation of surface preparation methods for glass", *Surface and Interface Analysis*, **31** (5): p.362-368, 2001.
- [118] M. Tomozawa and Y. K. Lee, "Surface fictive temperature of annealed and rate-cooled soda-lime glasses", *Journal of Non-Crystalline Solids*, **253** (1–3): p.119-125, 1999.
- [119] M. Lax, "Temperature rise induced by a laser beam II. The nonlinear case", *Applied Physics Letters*, **33** (8): p.786-788, 1978.
- [120] S. Qu, J. Qiu, C. Zhao, X. Jiang, H. Zeng, C. Zhu and K. Hirao, "Metal nanoparticle precipitation in periodic arrays in Au₂O-doped glass by two interfered femtosecond laser pulses", *Applied Physics Letters*, **84** (12): p.2046-2048, 2004.
- [121] Manutech-sise, "Science et ingénierie des surfaces et interfaces" consultée à la date du 21/03/2013, disponible sur: <<http://manutech-sise.universite-lyon.fr/axe-scientifique1/presentation-de-l-axe-1-171335.kjsp>>.

- [122] A. Abdolvand, A. Podlipensky, S. Matthias, F. Syrowatka, U. Gösele, G. Seifert and H. Graener, "*Metallo-dielectric Two-Dimensional Photonic Structures Made by Electric-Field Microstructuring of Nanocomposite Glasses*", *Advanced Materials*, **17** (24): p.2983-2987, 2005.
- [123] N. N. Lal, B. F. Soares, J. K. Sinha, F. Huang, S. Mahajan, P. N. Bartlett, N. C. Greenham and J. J. Baumberg, "*Enhancing solar cells with localized plasmons in nanovoids*", *Optics Express*, **19** (12): p.11256-11263, 2011.
- [124] X. Xiao, C. Jiang, F. Ren, J. Wang and Y. Shi, "*Ion implantation inducing nanovoids characterized by TEM and STEM*", *Solid State Communications*, **137** (7): p.362-365, 2006.
- [125] A. Ofir, Y. Kaganovskii and M. Rosenbluh, "*SERS of Ultra-Thin Rhodamine 6G Layers on Ag Nanocrystals*", CLEO: 2006, Califormie, 2006.
- [126] S. M. Chabane Sari, P. J. Debouttiere, R. Lamartine, F. Vocanson, C. Dujardin, G. Ledoux, S. Roux, O. Tillement and P. Perriat, "*Grafting of colloidal stable gold nanoparticles with lissamine rhodamine B: an original procedure for counting the number of dye molecules attached to the particles*", *Journal of Materials Chemistry*, **14** (3): p.402-407, 2004.
- [127] A. Kudelski, "*Raman studies of rhodamine 6G and crystal violet sub-monolayers on electrochemically roughened silver substrates: Do dye molecules adsorb preferentially on highly SERS-active sites?*", *Chemical Physics Letters*, **414** (4-6): p.271-275, 2005.
- [128] G. Upender, R. Satyavathi, B. Raju, K. Shadak Alee, D. Narayana Rao and C. Bansa, "*Silver nanocluster films as novel SERS substrates for ultrasensitive detection of molecules*", *Chemical Physics Letters* **511** (4-6), p.309-314, 2011
- [129] A. Ulman, "*Formation and Structure of Self-Assembled Monolayers*", *Chemical Reviews*, **96** (4): p.1533-1554, 1996.
- [130] C. Shen, C. Hui, T. Yang, C. Xiao, J. Tian, L. Bao, S. Chen, H. Ding and H. Gao, "*Monodisperse Noble-Metal Nanoparticles and Their Surface Enhanced Raman Scattering Properties*", *Chemistry of Materials*, **20** (22): p.6939-6944, 2008.
- [131] M. Guillermin, "*Étude du panache d'ablation laser femtoseconde ; contrôle et optimisation des procédés*", Thèse de doctorat, Université Jean Monnet Saint-Etienne, 2009.
- [132] F. Costache, M. Henyk and J. Reif, "*Surface patterning on insulators upon femtosecond laser ablation*", *Applied Surface Science*, **208-209** (0): p.486-491, 2003.
- [133] M. Csete, S. Hild, A. Plettl, P. Ziemann, Z. Bor and O. Marti, "*The role of original surface roughness in laser-induced periodic surface structure formation process on poly-carbonate films*", *Thin Solid Films*, **453-454** (0): p.114-120, 2004.
- [134] W. D. Liu, L. M. Ye and K. X. Liu, "*Micro-nano scale ripples on metallic glass induced by laser pulse*", *Journal of Applied Physics*, **109** (4): p.043109, 2011.
- [135] J. Reif, F. Costache, M. Henyk and S. V. Pandelov, "*Ripples revisited: non-classical morphology at the bottom of femtosecond laser ablation craters in transparent dielectrics*", *Applied Surface Science*, **197-198** (0): p.891-895, 2002.
- [136] M. Birnbaum, "*Semiconductor Surface Damage Produced by Ruby Lasers*", *Journal of Applied Physics*, **36** (11): p.3688-3689, 1965.
- [137] J. E. Sipe, J. F. Young, J. S. Preston and H. M. van Driel, "*Laser-induced periodic surface structure. I. Theory*", *Physical Review B*, **27** (2): p.1141-1154, 1983.
- [138] F. Garrelie, J. P. Colombier, F. Pigeon, S. Tonchev, N. Faure, M. Bounhalli, S. Reynaud and O. Parriaux, "*Evidence of surface plasmon resonance in ultrafast laser-induced ripples*", *Opt. Express*, **19** (10): p.9035-9043, 2011.
- [139] D. C. Emmony, R. P. Howson and L. J. Willis, "*Laser mirror damage in germanium at 10.6 μ m*", *Applied Physics Letters*, **23** (11): p.598-600, 1973.
- [140] J. Bonse, A. Rosenfeld and J. Kruger, "*On the role of surface plasmon polaritons in the formation of laser-induced periodic surface structures upon irradiation of silicon by femtosecond-laser pulses*", *Journal of Applied Physics*, **106** (10): p.104910-5, 2009.
- [141] NTMDT, "*Ultimate resolution in contact mode* ", consultée à la date du 22/03/2013, disponible sur: <<http://www.ntmdt.com/spm-basics>>.

Références

- [142] A. C. Machado et J.-B. Perraud, "*Etude des propriétés physiques de nanoobjets par microscopie à Force Atomique (AFM) et par spectroscopie femtoseconde*", stage de master, université de Bordeaux, 2012.
- [143] J.-P. Colombier, F. Garrelie, P. Brunet, O. Parriaux, R. Stoian and F. Pigeon, "*Advances in understanding how femtosecond laser ripples formation in metal works*", Laserap7, Oléron, 2012.
- [144] ImageJ, "*Radially Averaged Autocorrelation*", consultée à la date du 22/03/2013, disponible sur: <http://imagejdocu.tudor.lu/doku.php?id=macro:radially_averaged_autocorrelation>.
- [145] R.J. Nemanich, D.K. Biegelsen and W.G. Hawkins, "*Aligned, Coexisting Liquid and Solid Regions in Laser-Annealed Si*", Physical Review B, **27** (12): p.7817-7819, 1983.
- [146] W.D. Liu, L.M. Ye and K. X. Liu, "Micro-nano scale ripples on metallic glass induced by laser pulse", Journal of Applied Physics, **109** (4): p.043109, 2011.
- [147] F. Goutaland, M. Sow, J.-P. Colombier, N. Ollier and F. Vocanson, "*Ripples induced by continuous ultraviolet laser exposure in soda-lime glass*", CLEO: 2012, San Francisco, 2012.
- [148] K. Loeschner, G. Seifert and A. Heilmann, "*Self-organized, grating like nanostructures in polymer films with embedded metal nanoparticles induced by femtosecond laser irradiation*", Journal of Applied Physics, **108** (7): p.073114-10, 2010.
- [149] A. A. Lipovskii, V. G. Melehin, M. I. Petrov, Y. P. Svirko and V. V. Zhurikhina, "*Bleaching versus poling: Comparison of electric field induced phenomena in glasses and glass-metal nanocomposites*", Journal of Applied Physics, **109** (1): p.011101-11, 2011.

Résumé

Dans le cadre de cette thèse, nous avons développé une technique expérimentale basée sur un traitement laser ultraviolet continu permettant la croissance de nanoparticules (NP) d'argent et/ou d'or dans des verres soda-lime préalablement dopés aux ions Ag^+ et/ou Au^{3+} . L'originalité de cette méthode réside dans la très forte photosensibilité du verre à la longueur d'onde utilisée (244 nm), par rapport aux résultats de la littérature. Dans les verres échangés à l'argent, des NP de grand diamètre (jusqu'à 250 nm) et très concentrées ont été obtenues et le mécanisme de leur formation a été explicité. Nous avons ensuite montré que les substrats ainsi fabriqués sont adaptés pour la détection d'espèces chimiques faiblement concentrées via l'effet de diffusion Raman exaltée de surface, en choisissant comme molécule test la rhodamine 6G, ce qui était le but initial de ce travail. Nous nous sommes ensuite intéressés à la nanostructuration du verre par des NP d'argent : ainsi, des lignes de NP (de diamètre 80 nm), périodiquement espacées de 160 nm ont été obtenues pour des durées d'insolation « suffisamment longues ». Après avoir caractérisé expérimentalement ces arrangements périodiques de NP d'argent, nous avons montré un très bon accord entre nos résultats expérimentaux et la théorie classique des ripples (ou modèle de Sipe). Ce résultat est sans aucun doute le plus original de ce travail de thèse. D'autre part, nous avons montré que l'insolation laser à 244 nm permet la croissance de NP d'or de diamètre 50 nm dans les verres dopés Au^{3+} par poling thermique. Le codopage du verre avec des NP d'argent et d'or a également été obtenu.

Abstract

In this thesis, we have developed an experimental method based on the use of a continuous ultraviolet laser to process a soda-lime glass doped with either Ag^+ or Au^{3+} ions for the growth of silver and/or gold nanoparticles (NP). The main advantage of method lies in the very high photosensitivity of the glass at the laser wavelength (244 nm), compared to the results of the literature. In silver-exchanged soda-lime glasses, highly concentrated silver NP of large diameter (up to 250 nm) have been obtained and their growth is fully elucidated. We have then shown that these substrates are well-suited to get efficient surface enhanced raman scattering effect with rhodamine 6G as test molecule, which was the first aim of this thesis. A third part is then dedicated to the growth of periodic nanostructures embedded with silver NP at the surface of the glass. Silver NP (of average diameter 80 nm) are aligned along lines periodically spaced by 160 nm. After experimental characterization of these periodic arrangements, we have demonstrated very good agreement between these experimental results and classical ripples theory (known as Sipe's model in the literature). This result is undoubtedly the most original result of this manuscript. We have then shown that laser exposure at 244 nm allows the growth of gold NP in soda-lime glass beforehand doped with Au^{3+} ions by thermal poling. Codoping of the glass containing with both silver and gold nanoparticles has also been achieved.